[illegible]SCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

[illegible] VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG VON

[illegible], BENNEWITZ-JENA, BILTZ-HANNOVER, BJERRUM-[illegible], BORN-GÖTTINGEN, BRAUNE-HANNOVER, BREDIG-[illegible], CHRISTIANSEN-KOPENHAGEN, [illegible], EGGERT-LEIPZIG, EUCKEN-GÖTTINGEN, [illegible], FOERSTER-DRESDEN, FRANCK-GÖTTINGEN, [illegible], H. GOLDSCHMIDT-GÖTTINGEN, V. M. GOLDSCHMIDT-[illegible], HAHN-BERLIN, v. HALBAN-FRANKFURT A. M., [illegible], HERZFELD-BALTIMORE, v. HEVESY-[illegible], HÜTTIG-PRAG, JOFFÉ-LENINGRAD, KALLMANN-[illegible], LADENBURG-BERLIN, LANDÉ-TÜBINGEN, LE [illegible], LUTHER-DRESDEN, MARK-LUDWIGSHAFEN, [illegible], MITTASCH-OPPAU, MOLES-[illegible], POLANYI-BERLIN, [illegible], SCHOTTKY-BERLIN, SEMEHOFF-[illegible], SVEDBERG-UPSALA, STERN-HAMBURG, TAYLOR-[illegible], VOLMER-BERLIN, WALDEN-ROSTOCK, v. WA[illegible], WEIGERT-LEIPZIG, WINTHER-KOPENHAGEN [illegible]

HERAUSGEGEBEN VON

[illegible] · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTLEITUNG VON

[illegible] · C. DRUCKER · F. SIMON

[illegible] BAND, [illegible] HEFT

[illegible] FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG 1930 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

A. Smits, Die Komplexität des Phosphorpentoxyds. I. (Mit 16 Figuren im Text.) (Eingegangen am 18. 6. 30) . . . . . [illegible]

Hans v. Euler und *Arne Olander*, Die Bildung von Acetonilid in [illegible] Lösung. (Eingegangen am 4. 6. 30) . . . . . [illegible]

J. C. Derksen, J. R. Katz, Kurt Hess und *Carl Trogus*, Über die Struktur des Celluloids und über die Gelatiniermittel der Nitrocellulose als Quellungsmittel. I. Die Änderung der optischen Anisotropie bei der Dehnung von Campherceliluloid mit verschiedenem Gehalt an Campher. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 7. 4. 30) . . . . . [illegible]

F. Volbert, Über die Absorption des Silberions im kurzwelligen Ultraviolett. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 18. 6. 30) . . . . . [illegible]

L. Ebert und *Jörn Lange*, Über die Abhängigkeit des osmotischen Koeffizienten vom chemischen Bau der Ionen. II. Über eine thermoelektrische Anordnung zu Gefrierpunktsmessungen an verdünnten Elektrolytlösungen. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 29. 6. 30) . . . . . [illegible]

Fr. Hein und *H. Schramm*, Zur Kenntnis des Einkäthyls. (Mit 6 Figuren im Text.) (Eingegangen am 10. 7. 30) . . . . . [illegible]

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten.

S. A. Schtschukarew und *R. L. Müller*, Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit von Gläsern. System $B_2O_3 + Na_2O$. (Mit 9 Figuren im Text.) (Eingegangen am 14. 7. 30.)

J. N. Stranski und *Z. C. Mutaftschiew*, Über die Auskristallisierung von *NaBr* aus übersättigten Lösungen. (Eingegangen am 17. 7. 30.)

R. P. Bell, Über die Löslichkeit des Wassers in Benzollösungen von Säuren. (Mit 1 Figur im Text. (Eingegangen am 24. 7. 30.)

Otto Erbacher und *Hans Käding*, Über den Reaktionsmechanismus bei der Fällung hochemanierender Radiumpräparate. (Eingegangen am 1. 8. 30.)

T. Erdey-Grüz und *M. Volmer*, Zur Theorie der Wasserstoffüberspannung. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 31. 7. 30.)

E. Lange und *J. Monheim*, Über elektrolytische Peltierwärmen und ihre Messung mittels isotherm-adiabatischer Differentialcalorimetrie. 26. Mitteilung über thermochemische Untersuchungen. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 2. 8. 30.)

Gerhard Jung und *Werner Ziegler*, Dampfdrucke und Konstitution des Dampfes von Quecksilber-1-bromid. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 4. 8. 30.)

P. P. Kosakewitsch und *N. A. Ismailow*, Adsorptionsbeeinflussung, Aktivität und Solvation in Salzlösungen. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 22. 7. 30.)

P. P. Kosakewitsch und *N. S. Kosakewitsch*, Über die Kapillaraktivität organischer Substanzen in wässerigen Salzlösungen. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 27. 7. 30.)

R. Burstein, A. Frumkin und *D. Lawrowskaja*, Über den Zusammenhang zwischen der Gasbeladung und der Adsorption durch aktivierte Kohle. IV. Über die Adsorption von Säuren durch entgerte und durch wasserstoffgesättigte Kohle. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 7. 8. 30.)

Die Komplexität des Phosphorpentoxyds. I.

Von

A. Smits.

Nach Versuchen mit Herrn H. W. Deinum.

(Mit 16 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 18. 6. 30.)

Schon früher wurde von Smits und Rutgers und später von Fr. Hoeflake und Scheffer eine Lage für die Dampfdruckkurve der metastabilen Form im Vergleich zu der der stabilen Modifikation des Phosphorpentoxyds gefunden, welche für den Fall eines einfachen Stoffes, oder besser gesagt, für den Fall, dass eine Substanz wirklich nur aus einer Komponente besteht, oder, durch rasches Einstellen des inneren Gleichgewichts zwischen den verschiedenen Molekülarten (Pseudokomponenten), sich wie eine Substanz von nur einer Komponente verhält, mit der Thermodynamik vollkommen in Widerspruch ist.

Die Wiederholung dieser Versuche mit Herrn H. W. Deinum hat das Gefundene nochmals bestätigt, und so war es ganz sichergestellt, dass es sich bei Phosphorpentoxyd um feste Zustände handelt, wovon sich mindestens einer nicht ins innere Gleichgewicht stellen kann.

An der Hand der Theorie der Allotropie, welche sich unter anderem damit befasst, die Lage des unären Systems in dem Pseudosystem anzugeben, konnte nach Erweiterung der Versuche das merkwürdige Problem gelöst werden.

1.

Es leuchtet ein, dass Körper, welche ein grosses Trocknungsvermögen besitzen, auch starke Selbsttrockner sind, d. h., wenn man solche Stoffe destilliert, so werden die aufgenommenen Spuren Wassers im Rückstand zurückbleiben und man wird ein äusserst trocknes Destillat erhalten. Der hygroskopischste Stoff, den wir kennen, ist Phosphorpentoxyd und wir können deshalb erwarten, dass das Destillat, welches z. B. im Hochvakuum oder in einem von P_2O_5 getrockneten Luft- oder Sauerstoffstrom erhalten wird, die trockenste Substanz ist, welche wir kennen.

Ein Stoff, welcher nicht so stark, doch auch sehr stark hygroskopisch ist, ist Schwefeltrioxyd. Auch dieser Stoff ist also ein starker Selbsttrockner und das mit grosser Sorgfalt erhaltene Destillat besitzt einen hohen Grad von Trockenheit.

In Zusammenhang mit dem bekannten grossen Einfluss intensiver Trocknung auf die Reaktionsgeschwindigkeit, lag es auf der Hand, zu vermuten, dass intensive Trocknung auch die Geschwindig-

keit der Umsetzung zwischen den verschiedenen Molekülarten, den Pseudokomponenten eines sogenannten einfachen Stoffes, hemmen würde, und so liess sich erwarten, dass die starken Selbsttrockner, wie Schwefeltrioxyd und Phosphorpentoxyd, uns äusserst wichtige Erscheinungen zeigen würden. Es war nämlich sehr wahrscheinlich, dass diese Stoffe uns im Sinne der Theorie der Allotropie deutlich ihre Komplexität verraten würden, weil erwartet werden könnte, dass hier die inneren Umsetzungen zwischen den Pseudokomponenten bei nicht zu hohen Temperaturen wohl völlig, oder nahezu völlig zum Stillstand gekommen sein würden.

Wie bekannt, ist diese Erwartung bei dem Studium des Schwefeltrioxyds vollkommen bestätigt worden.

Smits und Schoenmaker[1]) fanden, dass das vorsichtig destillierte reine Schwefeltrioxyd am deutlichsten seine Komplexität zeigt, und nach noch stärkerer Trocknung mittels Phosphorpentoxyd gelang es, selbst einen Teil der pseudobinären Figur festzustellen. Wir wollen auf diese Resultate nicht weiter eingehen, weil hier eine Verweisung auf die Literatur genügt. Nach dem Studium des äusserst interessanten Stoffes Schwefeltrioxyd haben wir das Phosphorpentoxyd zur Hand genommen und, wie erwartet wurde, können wir jetzt behaupten, dass dieser Stoff das Schwefeltrioxyd an Wichtigkeit noch übertrifft.

In der Literatur waren nur wenige Angaben zu finden. Sie besagten, dass die flüchtige, kristallinische Form des Phosphorpentoxyds bei 250° C sublimiert und sich bei 440° C in eine weniger flüchtige amorphe Form umwandelt, welche bei Rotglut in ein Glas übergeht[2]).

Unsere Versuche wurden ausgeführt mittels eines Quarzfederindicators (Fig. 1), nach dem Jacksonschen Prinzip[3]). Diese Glas- und Quarzfederindicatoren haben über alle anderen den grossen Vorteil, dass, bei richtiger Ausführung, die Nullpunktlage der Nadel, selbst bei grosser Empfindlichkeit, nicht temperaturabhängig ist.

Um zu untersuchen, ob der Apparat luftdicht war, wurde erst D zugeschmolzen und E mit einer Diffusionspumpe verbunden; wenn dieses der Fall war, so wurde, nachdem bei D zwei Hähne (H_1 und H_2) angeschmolzen waren, der Apparat mittels eines Gemisches von

---

[1]) Smits und Schoenmaker, J. chem. Soc. London **1924**, 2554. **1926**, 1108, 1603. [2]) Grabowski, Ann. Physik **136**, 119. 1865. Thorpe und Tutton, J. chem. Soc. London **57**, 369, 545. 1890. Hautefeuille und Perrey, C. r. **99**, 33. 1889. Tilden und Barnett, J. chem. Soc. London **69**, 154. 1896. [3]) Jackson, J. chem. Soc. London **99**, 1066. 1911.

Chromsäure und Salpetersäure gereinigt und in einem trocknen, reinen Sauerstoffstrom getrocknet und hoch geglüht[1]).

Dann wurde der Apparat an das Quarzdestillationsrohr, welches eine Länge von 75 cm und einen Durchmesser von 2·5 cm hat, in einem getrockneten Sauerstoffstrom angeschmolzen.

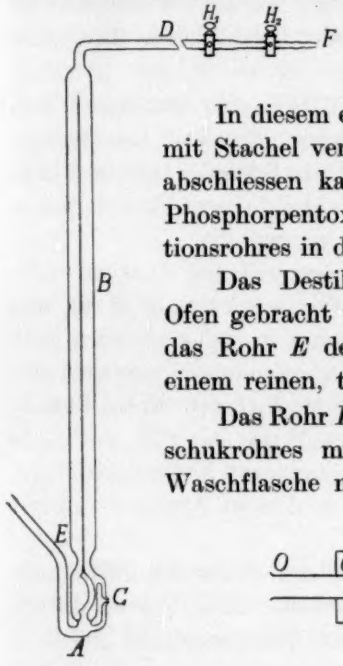

Fig. 1.

Dieses Destillationsrohr, welches in Fig. 2 verzeichnet worden ist, hat einen weiteren Teil *H* und einen engeren Teil *K*.

In diesem engeren Teil befindet sich ein Glasstöpsel, mit Stachel versehen, um zu erreichen, dass er niemals abschliessen kann und doch verhindert, dass unreines Phosphorpentoxyd während der Füllung des Destillationsrohres in den Teil *M* gelangt.

Das Destillationsrohr wird in einen elektrischen Ofen gebracht und der nach unten gebogene Teil *N* an das Rohr *E* des Dampfspannungsapparates (Fig. 1) in einem reinen, trocknen Sauerstoffstrom angeschmolzen.

Das Rohr *F* wurde dann mittelst eines kurzen Kautschukrohres mit einem *U*-Rohr mit P_2O_5 und einer Waschflasche mit H_2SO_4 verbunden. Das freie Ende *O*

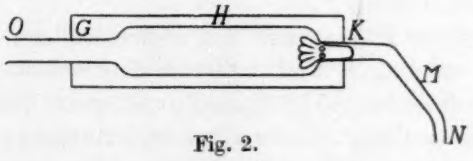

Fig. 2.

des Destillationsrohres wurde darauf mittelst eines Kautschukstopfens an einen Apparat angeschlossen, welcher einen Sauerstoffstrom lieferte. Dieser war beim Durchleiten durch ein auf 500° C erhitztes, Platinasbest enthaltendes Quarzrohr, von den letzten Spuren Wasserstoff, und darauf durch zwei Spiralwaschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure und zwei 1 m langen Türmen mit Glas und Phosphorpentoxyd von Wasserdampf befreit.

Während der Sauerstoffstrom durch das Destillationsrohr und den Dampfspannungsapparat strömte, wurden diese beiden Teile längere

[1]) Das Glas, aus welchem unsere Apparate angefertigt sind, war vorher sorgfältig kapillarfrei gemacht (J. chem. Soc. London **1926**, 2657).

Zeit mittels zweier grosser TEKLU-Brenner bis zur Rotglut geglüht. Nach Abkühlung in dem reinen, getrockneten Sauerstoffstrom wurde das Destillationsrohr möglichst rasch mit dem englischen Phosphorpentoxyd gefüllt (HOPKIN und WILLIAMS, London). Diese Füllung geschah in der Weise, dass ein Glasrohr in die Flasche mit P_2O_5 gepresst, und das aufgenommene Oxyd mittelst eines Glasstabes wieder herausgedrückt wurde, eine sehr einfache Methode, welche bei H. B. BAKER in London seit Jahren angewandt wird.

Nach dieser Füllung wurde das Destillationsrohr wieder mit dem Sauerstoffapparat verbunden, und während die Durchströmungsgeschwindigkeit drei Blasen oder 0·35 cm³ pro Sekunde betrug, wurde der elektrische Ofen auf 270° C erhitzt. Während dieser Periode wurde der Dampfspannungsapparat nochmals hoch geglüht.

Das sublimierte Phosphorpentoxyd, dass sich bei Analyse vollkommen frei von niedrigeren Oxyden erwies, setzt sich in *M* ab, und weil dieser Teil nach unten gebogen ist, kann man das ziemlich grob kristallisierte P_2O_5 durch Klopfen in den Dampfspannungsapparat eintreten lassen. Auch kann man das destillierte P_2O_5 mit einem TEKLU-Brenner vorsichtig erwärmen und auf diese Weise das P_2O_5 nochmals verflüchtigen und in den Dampfspannungsapparat hineindestillieren.

In dem letzten Fall bekommt man in diesem Apparat äusserst fein kristallisiertes P_2O_5.

Nach der Füllung wurde *E* abgeschmolzen, *F* mit der Diffusionspumpe verbunden, und während das Gefäss mit P_2O_5 auf 100° C erhitzt wurde, bis auf 10^{-6} mm *Hg* evakuiert. Dann wurde die Brücke *C* durchgeschmolzen und der Dampfspannungsapparat in einen speziell für diese Untersuchungen gebauten Ofen gestellt. Dieser Ofen war ein eiserner Zylinder von 10 cm Wanddicke und 10 cm Bodendicke. Die Öffnung war 60 cm tief und hatte einen Durchmesser von 48 mm. Um den Zylinder war eine Asbestschicht von 6 mm Dicke angebracht, und um diese war ein *Ni*-Chromdraht gewickelt. Dies alles war durch eine Asbestschicht von 10 cm Dicke gut isoliert. Dieser Ofen zeigte über eine Strecke von ±10 cm eine innerhalb 1° C konstante Temperatur.

Nachdem der Nullpunkt von der Nadel der Glasfeder fixiert, das Rohr *F* mit einem geschlossenen Quecksilbermanometer und einer Vorrichtung zur Druckregulierung verbunden und ein kalibriertes Thermoelement neben dem Dampfdruckapparat in dem Ofen aufgestellt worden war, konnte mit den Dampfdruckmessungen angefangen werden.

2.

Es muss hier sofort bemerkt werden, dass SMITS und RUTGERS fanden, dass die Dampfdruckkurve des oben beschriebenen, durch Destillation erhaltenen Präparates nur bis zu ein paar Graden oberhalb 400° C gemessen werden kann, weil diese Form sich dann in eine andere, bei dieser Temperatur sehr wenig flüchtige, umwandelt.

SMITS und RUTGERS fanden nur ein höchst eigentümliches Verhalten[1]), welches sofort recht deutlich hervortritt, wenn man das P-T-Diagramm (Fig. 3) für den Fall von Monotropie darstellt.

Dieses Diagramm zeigt, dass der Dampfdruck der stabilen Modifikation bei der Tripelpunkttemperatur höher ist als der höchste

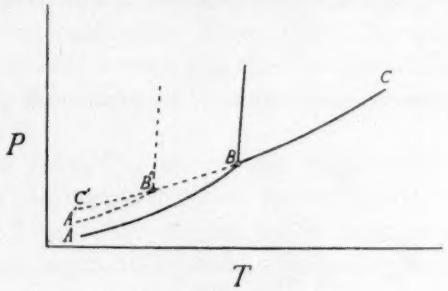

Fig. 3.

Dampfdruck der festen metastabilen Modifikation, d. h. als der Dampfdruck dieser Modifikation bei ihrem Tripelpunkt.

Die Notwendigkeit dieser Lage kann thermodynamisch bewiesen werden für den Fall einer einfachen Substanz, oder, wie man sich jetzt etwas allgemeiner und zugleich vorsichtiger ausdrücken kann, für den Fall, dass die Substanz wirklich aus nur einer Komponente besteht oder sich wie eine Substanz einer Komponente verhält.

Statt dieses Diagramms wurde nun von SMITS und RUTGERS folgendes gefunden; schematisch in Fig. 4 angegeben.

Die Dampfdruckkurve der flüchtigen Form ist hier angegeben durch die Linie QR, und diejenige für die stabilen, festen und flüssigen Phasen durch die Kurven AB und BC.

Die Dampfdruckkurve der flüchtigen Form erreichte bei 400° C einen Druck bis zu etwa 3·5 Atm., während die Schmelzung der stabilen

[1]) SMITS und RUTGERS, J. chem. Soc. London **125**, 2573. 1924.

Modifikation bei 563° C und 55 cm *Hg* eintrat, wo die Dampfdruckkurve von höheren Temperaturen, welche sich leicht kontinuierlich nach niedrigeren Temperaturen, z. B. bis zu 400° C, verfolgen lässt, von der Dampfdruckkurve der festen, stabilen Modifikation geschnitten wird.

Hierzu kommt noch, dass konstatiert wurde, dass verschiedene Präparate der flüchtigen Form nicht dieselben Dampfdruckkurven gaben und dass, abhängig von der Vorgeschichte, ziemlich grosse Differenzen von z. B. 10 bis 20 cm *Hg*, auftreten können.

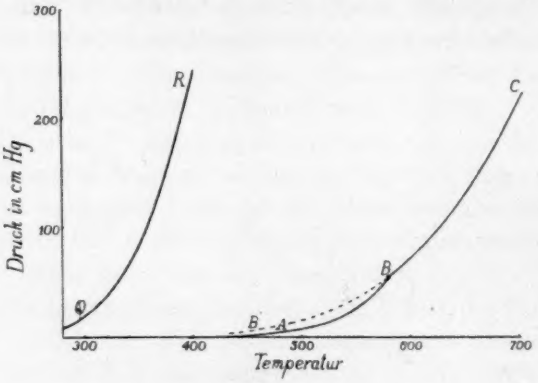

Fig. 4.

Smits und Rutgers schliessen also, dass man eine unbestimmte Anzahl Dampfdruckkurven für die flüchtige Form des P_2O_5 bekommen kann.

Damals wurden für die umgewandelte, wenig flüchtige Form ebenfalls verschiedene Dampfdruckkurven gefunden, doch nach langem Warten schienen sich hier die Dampfdrucke bestimmten Endwerten zu nähern.

Eine andere Merkwürdigkeit war diese, dass, wenn damals der Apparat bei 600° C aus dem Ofen herausgenommen wurde, die Schmelzung noch nicht beendet war.

Fr. J. M. A. Hoeflake und F. E. C. Scheffer[1]), völlig unbekannt mit unseren Untersuchungen, publizierten 2 Jahre später die Resultate ihrer Untersuchungen über dasselbe Thema. Qualitativ fanden sie vollkommen dasselbe Verhalten. Quantitativ jedoch

[1]) Fr. J. M. A. Hoeflake und F. E. C. Scheffer, Rec. Trav. chim. 45, 191. 1926.

wurden Unterschiede konstatiert; so wurden von ihnen Dampfdruckkurven gefunden, welche etwas niedriger liegen, und für die Lage des Punkts *B* fanden sie nicht 563° C und 55 cm *Hg*, sondern 569° C und 56 cm *Hg*, während die Kurve *B'BC* sich bei ihnen auf die flüssige (amorphe) Phase bezog.

Die hier genannten Unterschiede konnten im Zusammenhang mit der von uns aufgefundenen Abhängigkeit der Resultate von der Vorgeschichte des Präparates gar kein Wunder nehmen. Im Gegenteil, man hätte, wie wir weiter unten sehen werden, noch viel grössere Unterschiede erwarten können.

Hauptsache ist, dass von Smits und Rutgers, und später von Fr. Hoeflake und Scheffer, eine Lage der Dampfdruckkurven für die zwei verschiedenen ersten Formen des Phosphorpentoxyds gefunden worden ist, die mittels der alten Betrachtungen über den Zusammenhang der verschiedenen Modifikationen desselben Stoffs absolut unerklärlich ist.

Obwohl die Erklärung in grossen Zügen damals schon mittels der Theorie der Allotropie gegeben werden konnte, war es zur Erhaltung völliger Klarheit erwünscht, das Studium fortzusetzen. Dieses geschah erst von Smits und Oostveen und später von Smits und Deinum.

3.

Zunächst wollten wir die Schmelzung der weniger flüchtigen Form optisch verfolgen.

Nachdem durch Erhitzung eines Quarzrohrs mit der flüchtigen Form in einem Pyrexgefäss mit einem Gemisch von Kalium und Natriumnitrat auf 400° C eine Umwandlung der flüchtigen in die weniger flüchtige Form erhalten war, wurde das Bad bei intensiver Rührung der Badeflüssigkeit, in 1 Stunde auf 700° C erhitzt. Zu unserem Erstaunen konnte aber keine Schmelzung beobachtet werden. Wenn die Temperatur sodann bei 700° C einige Zeit konstant gehalten war, trat völlige Schmelzung ein. Das nächste Mal wurde etwas langsamer erhitzt, wobei schon unterhalb 700° C eine gleichmässig zunehmende Schmelzung beobachtet wurde.

In einem folgenden Versuch wurde die Temperatur längere Zeit auf 590° C konstant gehalten, und dabei konnte konstatiert werden, dass unter diesen Umständen eine völlige Schmelzung eintrat.

Hieraus lässt sich schliessen, dass die stabile Form in der Tat einen Tripelpunkt besitzt, dass aber, wenn die Erhitzung nicht unsag-

bar langsam stattfindet, sie sich nicht unär verhält, und mehr noch, dass, wenn die Erhitzung schnell verläuft, sie ganz vergisst, sich in die flüssige Phase umzuwandeln, und erst mehr als 100° C oberhalb ihres Tripelpunkts anfängt zu schmelzen.

Dieses erinnert uns an das Verhalten der hochschmelzenden Asbestmodifikation des Schwefeltrioxyds, die etwa 20° C überhitzt werden konnte. In diesem Fall war das Experiment aber sehr gefährlich, weil, wenn die Schmelzung einmal angefangen hatte, der Dampfdruck so rasch zu relativ hohen Werten stieg, dass eine Explosion meist nicht zu vermeiden war und einmal ernstliche Folgen hatte. Hier bei P_2O_5 ist der Versuch aber nicht gefährlich, weil der Druck

Tabelle 1.

t	T	$\frac{1}{T} \cdot 10^7$	p in cm Hg	log p	Bemerkungen
		Erste Messungsreihe.			
449	722	13850	2·3	0·3979	Diese Messungen wurden sofort nach der Umwandlung der flüchtigen Form angefangen.
485·5	758·5	13184	4·6	0·6628	
522·5	795·5	12571	12·6	1·1004	
547	820	12195	25·4	1·4048	
557·5	830·5	12041	32·7	1·5145	
566	839	11919	40·4	1·6064	
575·5	848·5	11785	50·4	1·7024	
586	858	11655	59·4	1·7738	
596·5	869·5	11500	68·7	1·8370	
562·5	835·5	11969	43·0	1·6335	
550	823	12151	37·2	1·5705	
533	806	12407	29·0	1·4624	
511·5	784·5	12747	20·3	1·3075	
445	718	13928	5·7	0·7559	
		Zweite Messungsreihe.			
435	708	14124	0·8	0·90309 — 1	Diese Messungen wurden am nächsten Tag ausgeführt.
488	761	13141	4·8	0·68124	
509	782	12788	8·8	0·94448	
524	797	12547	13·5	1·13033	
537	810	12345	19·2	1·28030	
554·5	827·5	12084	29·8	1·47422	
565·5	838·5	11926	39·8	1·59660	
577·5	850·5	11758	50·7	1·70501	
593	866	11547	65·6	1·81690	
613·5	886·5	11280	83·9	1·92376	
637·5	910·5	10983	111·8	2·04844	
656	929	10764	135·6	2·13226	
681	954	10482	178·5	2·25164	
700	973	10278	216	2·33445	
594·5	867·5	11527	77·5	1·84819	
562	835	11976	43·7	1·64048	
503·5	776·5	12878	17·5	1·24304	

bei der Schmelzung, obwohl die Überhitzung mehr als 100° C beträgt, nicht so rasch ansteigt.

Nach diesen optischen Experimenten wurde das P_2O_5 noch ausführlicher studiert.

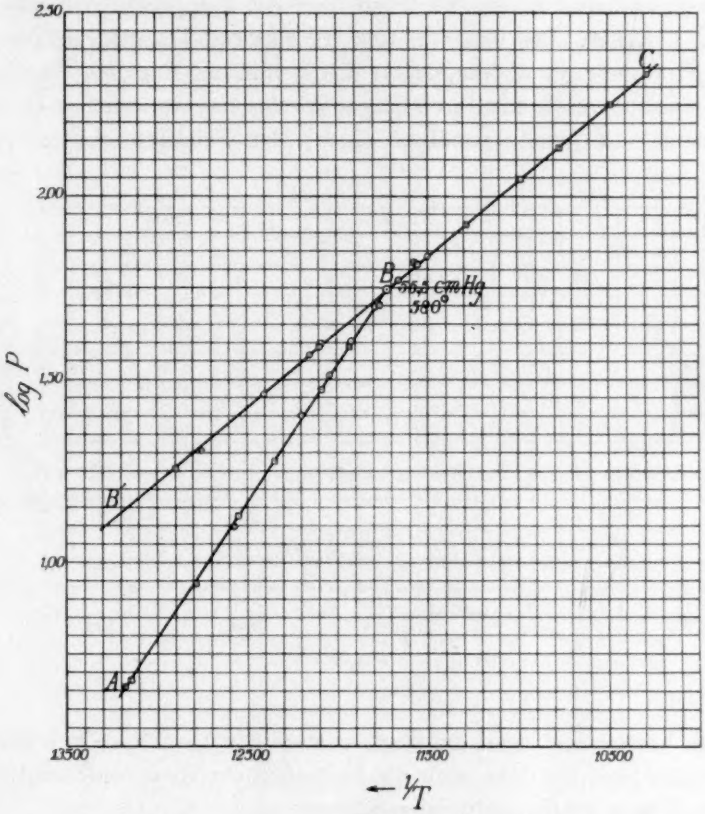

Fig. 5.

Erstens wurden nun die Dampfdruckkurven der stabilen Modifikation möglichst genau dadurch bestimmt, dass bei jeder Temperatur so lange gewartet würde, bis der Dampfdruck absolut konstant geworden war.

Die Resultate, welche auf diese Weise erhalten wurden, sind in der Tabelle 1 gegeben.

Wenn wir $\log P$ als Funktion von $\frac{1}{T}$ graphisch darstellen, so bekommen wir Fig. 5.

Wir sehen, die so erhaltenen Kurven sind Gerade, und aus dem Schnittpunkt folgt jetzt, dass der Tripelpunkt bei 55·5 cm *Hg* und 580° C liegt. Dieser Druck liegt zwischen dem des Tripelpunktdruckes, welcher aus unseren früheren Messungen und aus den Messungen von Fr. Hoeflake und Scheffer folgt, aber die Temperatur ist um 17° bzw. 11° C höher. Die neu von uns bestimmten Dampfdruckkurven liegen jetzt niedriger als diejenigen obengenannter Forscher, und das weist darauf hin, dass wir durch langes Warten dem innerlichen Gleichgewichtszustande mehr genähert sind. Der Schnittpunkt ist sehr

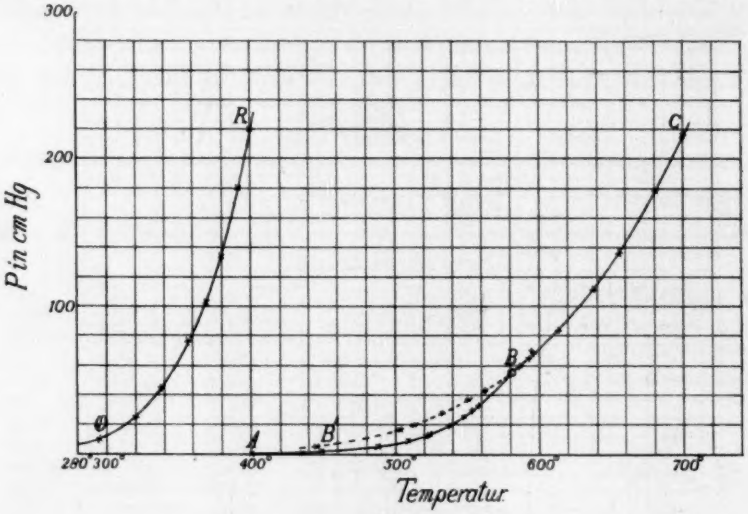

Fig. 6.

scharf zu bestimmen, weil die stark viscose flüssige Phase sich leicht unterkühlen lässt, so dass auch die Dampfdrucke dieser metastabilen flüssigen Phase bestimmt werden können.

Tragen wir diese Dampfspannungen und auch die Dampfdrucke eines Präparats der flüchtigen Form (Tabelle 3) in ein *P-T*-Diagramm ein, so erhalten wir Fig. 6.

Nun war es sehr interessant, zu untersuchen, welche Dampfspannungskurven man erhält, wenn man von der stabilen Form ausgeht und nun rasch von z. B. 500° C bis auf 700° C erhitzt. Optisch war ja gefunden worden, dass unter diesen Umständen während der Temperatursteigung keine Schmelzung eintrat.

Diese Experimente wurden bei Benutzung eines elektrischen Ofens von kleinen Dimensionen, in welchem der Dampfspannungs-

apparat mit der Nadel nach unten aufgestellt war, ausgeführt. Das Temperaturintervall 500° bis 700° C wurde in etwa 26 Minuten durchgelaufen. Die Resultate sind in der nächsten Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

Zeit		Temperatur	Druck in cm *Hg*	Zeit		Temperatur	Druck in cm *Hg*
Min.	Sek.			Min.	Sek.		
0	—	505	6·8	16	45	635	83·8
1	35	517	9·9	17	28	643	89·4
3	4	530	13·4	18	15	648	96·7
4	14	540	17·3	19	3	653	105·5
5	15	549	20·7	19	43	658	112·7
6	5	555	24·1	20	39	665	122·1
7	1	562	28·2	21	27	670	129·6
7	51	570	32·0	22	19	676	138·8
8	43	578	36·2	23	7	684	147·6
9	45	584	41·0	23	46	687	154·8
10	55	593	46·5	24	25	691	162·4
12	5	602	52·5	25	3	697	169·3
12	57	607	57·4				Erwärmungs-
13	53	613	63·0				strom unter-
14	40	621	68·0				brochen
15	43	628	75·7	25	40	700	176·3

Die hier angegebenen Temperaturen sind die Temperaturen innerhalb des Dampfspannungsapparates.

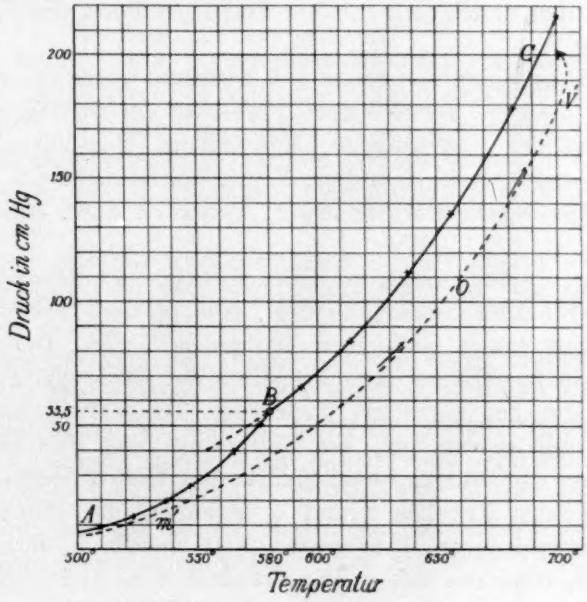

Fig. 7.

Wenn wir diese Resultate in das P-T-Diagramm eintragen, so bekommen wir die Kurve $m'OV'$ in Fig. 7.

Wir sehen sofort, dass die neue Kurve niedriger liegt als diejenige, welche erhalten worden ist, wenn jedesmal so lange gewartet wurde, bis das innere Gleichgewicht tatsächlich erreicht schien. Weiter lässt sich erkennen, dass bei dieser Erhitzungsgeschwindigkeit keine Diskontinuität in der Umgebung von 580° C auftrat, welches mit unserem optischen Experiment, das zeigte, dass unter diesen Umständen unter 700° C keine Schmelzung beobachtet werden konnte, vollkommen übereinstimmt.

Wie wir weiter unten sehen werden, weisen diese Tatsachen am deutlichsten darauf hin, dass die Substanz Phosphorpentoxyd aus verschiedenen Molekülarten besteht und dass die wenig flüchtige Form eine Mischkristallphase ist, in welcher sich das innere Gleichgewicht langsam einstellt, so dass sie sich nach längerer Zeit in eine wirkliche Modifikation umwandelt. Auch sind diese Tatsachen von grossem Wert, um den Zusammenhang zwischen dem pseudobinären und dem unären System anzugeben.

4.

Bevor wir dazu überzugehen, müssen wir aber noch andere Versuche betrachten, welche wir mit der flüchtigen Form des P_2O_5 ausgeführt haben.

In der Abhandlung von SMITS und RUTGERS wurde schon darauf hingewiesen, dass die verschiedenen Präparate der flüchtigen Form, abhängig von der Vorgeschichte, verschiedene Dampfdruckkurven lieferten. Dieses beweist, dass diese Form, welche nicht ein Zustand innerlichen Gleichgewichts sein kann, sicherlich auch eine Mischkristallphase ist.

Es schien deshalb ausserordentlich wichtig, zu untersuchen, ob, ebenso, wie bei Schwefelsäureanhydrid, eine partielle Abdestillation einen Rest mit einem niedrigeren Dampfdruck gibt. Dazu wurde erst die Dampfdruckkurve eines Präparats der flüchtigen Form bestimmt, sodann bei möglichst niedrigerer Temperatur (unterhalb 270° C) ein Teil abdestilliert, der Raum mit dem Destillat abgeschmolzen und die Dampfspannungskurve des Restes bestimmt.

Die folgenden Tabellen 3 und 4 enthalten die Dampfdrucke von zwei verschiedenen Präparaten, und Tabelle 5 enthält die Dampfdrucke, nachdem das zweite Präparat zum Teil abdestilliert worden war.

Tabelle 3.

Temperatur	Dampfdruck in cm *Hg*
295	10·3
320	25·2
338	44·6
356	76·2
369	103·0
379·5	133·9
390·5	179·5
399	218·8

Tabelle 4.

Temperatur	Dampfdruck in cm *Hg*
288·5	7·0
321·5	20·3
336	24·2
349	52·6
364·5	81·8
386	147·6
398	194·7
400	208·5
401·5	220·0
403	233·5

Tabelle 5.

Temperatur	Dampfdruck in cm *Hg*	Temperatur	Dampfdruck in cm *Hg*
265	2·3	362	58·9
287·5	5·3	365	66·6
300	8·0	369	76·2
309	11·6	374	84·2
322	17·2	377	90·6
330	22·9	379	98·6
335	28·2	380	106·2
343	35·9	383	113·8
352	43·6	386	121·7
356	51·1	388	130·2

In der P-T-Fig. 8 sind diese Resultate graphisch dargestellt. Die Linien I und II sind die Dampfdruckkurven der zwei verschiedenen Präparate und zeigen also die Druckunterschiede, welche schon bei verschiedenen Präparaten auftreten können[1]). Die Kurve III ist erhalten worden, nachdem Präparat II zum Teil abdestilliert worden war.

Dieses Resultat zeigt also deutlich, dass die flüchtige Form des Phosphorpentoxyds eine Mischkristallphase ist, welche fraktioniert destilliert werden kann.

Diese flüchtige Form setzt sich ein wenig oberhalb 400° C in die stabile Modifikation um, oder richtiger, es treten Umwandlungen in der Richtung der stabilen Modifikation auf. Dabei kann diese Substanz, obwohl dieses lange dauert, sich schliesslich ins innere Gleichgewicht setzen und also eine wirkliche Modifikation bilden.

Wenn wir von diesem innerlichen Gleichgewichtszustand oder von einem Zustand, in welchem das innerliche Gleichgewicht sich

[1]) Die Linie 1 ist auch in Fig. 6 wiedergegeben.

noch nicht vollständig eingestellt hat, ausgehen, und wir erhitzen nicht unglaublich langsam, so erhalten wir verschiedene, viel zu niedrig liegende Sublimationskurven, und wenn wir rasch erhitzen, so tritt dabei eine Überhitzung des festen Stoffs von mehr als 100° C auf. Hieraus folgt, dass die inneren Umwandlungen der Temperatursteigerung nicht folgen können und dass der Stoff sich unter diesen Umständen wie ein Mischkristall verhält.

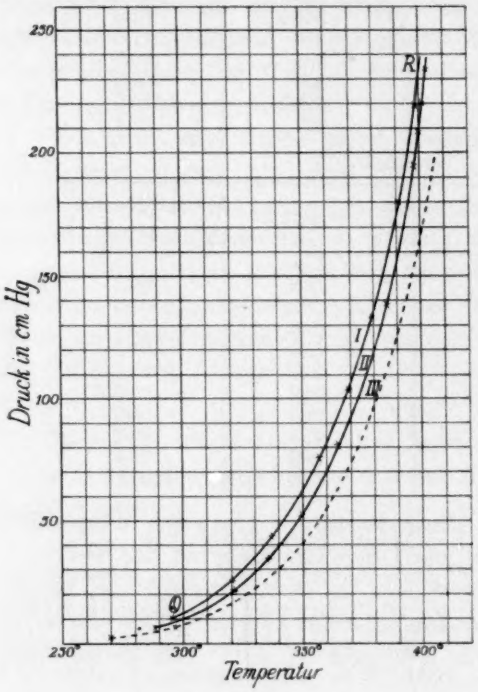

Fig. 8.

Wir kommen also zu dem Schluss, dass beide Formen, die flüchtige und die wenig flüchtige Form des Phosphorpentoxyds, Mischkristalle sind, und der charakteristische Unterschied zwischen diesen zwei Formen ist dieser, dass, während die wenig flüchtige Form sich in innerem Gleichgewicht befinden kann, die flüchtige Form keine Tendenz dazu zeigt und immer ein Mischkristall ausser innerlichem Gleichgewicht ist.

Dieses steht nun damit in Zusammenhang, dass von einer Einstellung des inneren Gleichgewichts erst bei etwa 400° C die Rede sein kann, und bei dieser Temperatur nimmt die Existenz der flüchtigen Form eben ein Ende, weil sie sich dann in die wenig flüchtige Form umwandelt.

Wir werden denn auch sehen, dass die flüchtige Form eben ihre Existenz dadurch erhält, dass die inneren Umsetzungen zwischen den verschiedenen Molekülarten erst in der Umgebung von 400° C merkbar werden. Die plötzliche Umsetzung der flüchtigen Form in die wenig flüchtige Form eben bei dieser Temperatur, hängt mit dem Auftreten dieser inneren Umsetzungen zusammen, denn für diese Umwandlung ist eine starke Umsetzung zwischen den verschiedenen Molekülarten

erforderlich. Die flüchtige Form ist, wie wir sehen werden, bei 400° C in einem äusserst stark metastabilen Zustand. In einen festen metastabilen Zustand im inneren Gleichgewicht kann sie bei dieser Temperatur sich nicht umwandeln, weil der nicht bestimmbare, metastabile Tripelpunkt sicherlich unterhalb 270° C und wahrscheinlich ziemlich tief darunter liegt, so dass das einzige, was geschehen kann, die Umwandlung in die stabile, wenig flüchtige Modifikation ist.

5.

Zur Erklärung dieses höchst eigentümlichen Verhaltens des Phosphorpentoxyds wollen wir ebenso wie es bei Phosphor, Schwefelsäureanhydrid usw. geschah, die einfachste Annahme machen, dass das Pseudosystem von P_2O_5 aus zwei Pseudokomponenten besteht, welche sich in der Flüchtigkeit stark voneinander unterscheiden.

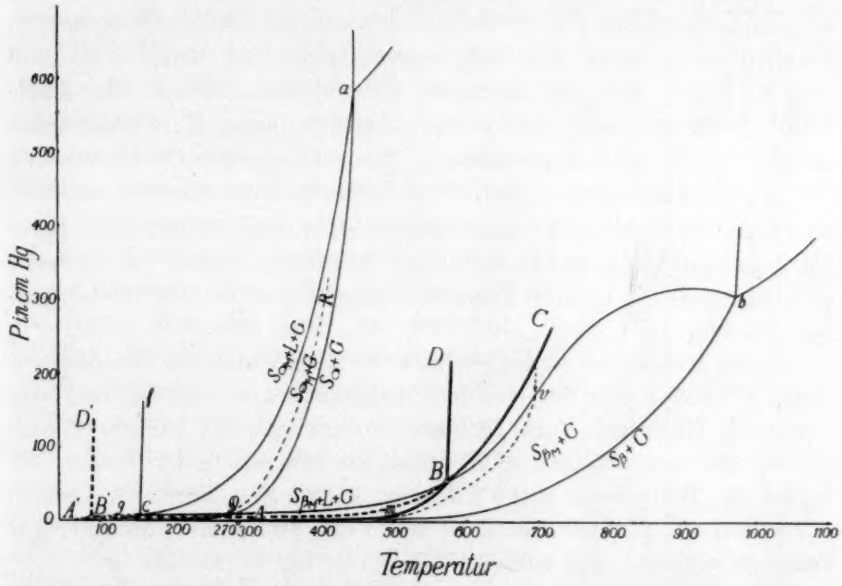

Fig. 9.

Wenn wir dieses machen, so kommen wir zu dem Schluss, dass das System P_2O_5 nicht so kompliziert ist wie das System Schwefelsäureanhydrid, weil keine einzige Erscheinung gefunden worden ist, welche auf eine Verbindung in dem System P_2O_5 hinweist. Das äusserst merkwürdige Verhalten des P_2O_5 kann vollkommen erklärt werden durch die P-T-Figur des Pseudosystems, welche in Fig. 9 angegeben ist.

a und b sind die Tripelpunkte der α- und β-Pseudokomponenten, die mit $S_\alpha + G$ angegebene Linie ist die Sublimationskurve der reinen α-, und so ist die mit $S_\beta + G$ angedeutete Linie die Sublimationskurve der reinen β-Pseudokomponente. ac ist die Dreiphasenlinie für die Koexistenz von α-Mischkristalle + Flüssigkeit + Dampf und bc ist die Dreiphasenlinie für die Koexistenz von β-Mischkristalle + Flüssigkeit + Dampf. c ist der Quadrupelpunkt[1]). Weiter ist cf die Dreiphasenlinie für α-Mischkristalle, β-Mischkristalle und Flüssigkeit, und so ist gc die Dreiphasenlinie für α-Mischkristalle, β-Mischkristalle und Dampf.

Die P-T-Figur des unären Systems ist nun (siehe die Theorie der Allotropie, S. 360[2])) in diesem Pseudosystem gelegen und ist in unserer Figur mit starken Linien angegeben. BB' ist die Dampfdruckkurve der unären Flüssigkeit, d. h. der Flüssigkeit im inneren Gleichgewicht. Diese Kurve begegnet in B der Dreiphasenlinie für $S_{\beta_M} + L + G$, so dass BB' metastabil ist und der Punkt B den unären stabilen Tripelpunkt von P_2O_5 darstellt, der bei 55·5 cm Hg und 580° C liegt. BD ist die unäre Schmelzlinie. Wenn die unterkühlte Flüssigkeit sich unär verhalten könnte bis zu B', wo die unäre metastabile Dampfspannungskurve der verlängerten Dreiphasenlinie für $S_{\alpha_M} + L + G$ begegnet und, wenn dann die Kristallisation einträte, so würde die metastabile unäre Modifikation, also die flüchtige Form im inneren Gleichgewicht, erscheinen können. — Aber das ist nicht möglich, weil die inneren Transformationen erst bei 400° C bemerkbar werden.

Jetzt wollen wir anfangen mit der Erklärung des Phänomens, dass, wenn wir von der stabilen Modifikation bei 400° C, also von der wenig flüchtigen Form in innerem Gleichgewicht bei 400° C ausgehen, und wir erhitzen nicht unsagbar langsam, oder besser, wir halten die Temperatur nicht jedesmal längere Zeit konstant, sondern wir lassen die Temperatur z. B. 100° C in 10 Minuten steigen, gar keine Schmelzung beobachtet wird, bevor 700° C erreicht ist.

---

[1]) Die Erscheinungen weisen mit Bestimmtheit darauf hin, dass das Pseudosystem ein Eutektikum besitzt. Das Auftreten eines Eutektikums ist für den Fall β ein polymeres, von a dargestellt im allgemeinen nicht wahrscheinlich, doch nicht ganz auszuschliessen. Auch deshalb wird es interessant sein, Dampfdichtebestimmungen auszuführen. [2]) In der Theorie der Allotropie ist hier der Fall „Enantiotropie" betrachtet, weil es aber hier bei P_2O_5 vollkommen gleichgültig ist, Monotropie oder Enantiotropie anzunehmen, ist hier der einfachste Fall, nämlich Monotropie, vorausgesetzt.

Diese Erscheinung lässt sich jetzt einfach dadurch erklären, dass, weil die inneren Umwandlungen, welche bei 400° C erst gut bemerkbar werden, selbst unterhalb 700° C noch nicht schnell stattfinden, so dass bei der genannten Temperatursteigerung das innere Gleichgewicht der Temperatur nicht folgen kann und der Stoff sich wie eine Mischkristallphase bestimmter Zusammensetzung verhält.

Was man dann beobachten wird, lässt sich ableiten aus dem $P, T)_x$-)Schnitt der Pseudo-P, T, X-Raumfigur, wobei dann x die obengenannte Zusammensetzung ist. Diesen Schnitt kann man sofort angeben bei Benutzung der Projektion der Dreiphasenlinien des pseudobinären und der Zweiphasenlinien des unären Systems auf die T, X-Ebene [siehe die Theorie der Allotropie (S. 354)], die in Fig. 10 angegeben ist.

Die Zweiphasenlinien des unären Systems sind hier wie gewöhnlich durch fette Linien angegeben. Wie ersichtlich, ist hier Monotropie angenommen. Aus dieser Figur, welche sofort verständlich ist, folgt, dass die Lage der unären, stabilen Modifikation im Gleichgewicht mit ihrem Dampf bei der Temperatur von 400° C durch den Punkt m angegeben wird. Wenn wir diesen Stoff nicht äusserst langsam erhitzen, so kann das innere Gleichgewicht, wie gesagt, der Temperatur nicht folgen und wenn wir schnell erhitzen, durchläuft der Stoff einen Schnitt, welcher mit der Zusammensetzung von m übereinstimmt. Dieser $(PT)_x$-Schnitt hat nun, wie aus der Projektion (Fig. 10) erhellt, die Gestalt, welche in Fig. 11 verzeichnet ist.

In dieser Figur sind alle Kurven (die Kurve $o'q'$ ausgenommen) Grenzkurven

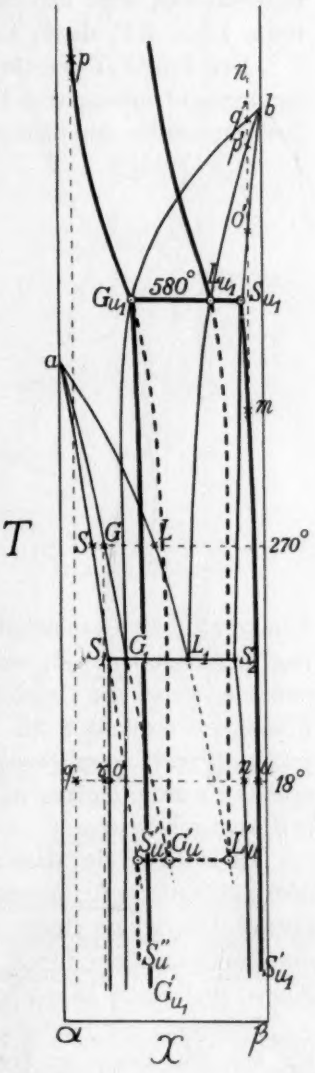

Fig. 10.

zwischen dem Gebiete einer und zweier Phasen. Die Linie $o'q'$ ist die Dreiphasenkurve für $S_{\beta_M}+L+G$ und die Punkte $o'p'q'$ korrespondieren mit den Punkten $o'p'q'$ in Fig. 10. Diese Linien können mit derselben Zusammensetzung realisiert werden, wenn das Volumen sich willkürlich ändern lässt. Arbeitend bei konstantem Volumen, wie in unserem Fall, wird man eine Dampfdruckkurve finden, wie die punktierte Linie RV, deren Lage von dem Volumen abhängt.

Der Punkt V wurde zwar erreicht, doch weil dieser Punkt der Anfangsschmelzung erst bei $\pm 700°$ C, also mehr als 100° C oberhalb der Temperatur des unären stabilen Tripelpunkts auftrat, bei welcher

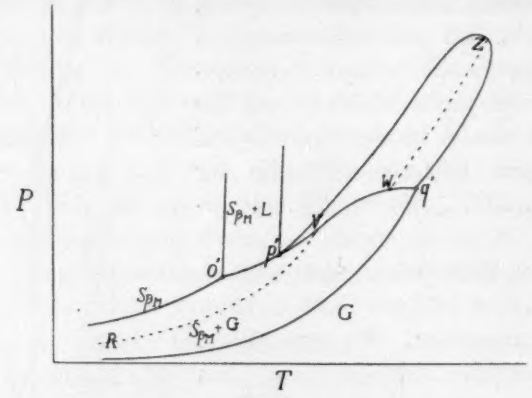

Fig. 11.

Temperatur die Geschwindigkeit der inneren Umsetzungen sehr merkbar zugenommen hat, stellt der Stoff sich hier im inneren Gleichgewicht, wobei der Druck steigt und die Dampfdrucklinie der unären Flüssigkeit erreicht wird. Wenn wir dann auch in unserer P, T-Projektion (Fig. 9) diese Dampfdruckkurve, welche bei schneller Erhitzung erhalten wurde, eintragen, so bekommen wir eine Linie, wie sie durch mV angegeben ist.

Es leuchtet ein, dass man bei weniger rascher Erhitzung infolge der stattfindenden inneren Umsetzungen, während des Experiments, allerlei Übergänge finden kann und bei viel niedriger Temperatur die Dreiphasenlinie für $S_{\beta_M}+L+G$ erreichen und einen Teil dieser Kurve realisieren kann.

Schreiten wir jetzt zu der flüchtigen Form des P_2O_5, so müssen wir erst die Frage zu beantworten versuchen, „was eigentlich das Handelsphosphorpentoxyd ist".

Wir dürfen hier annehmen, dass dieses P_2O_5 des Handels durch Verbrennung des Phosphors im Sauerstoff erhalten worden ist, wobei anfänglich dampfförmiges P_2O_5 von z. B. 1 Atm. und einer Temperatur von 800° C entsteht. Durch rasche Abkühlung dieses Dampfes ist das bekannte Präparat entstanden.

Um zu sehen, was dabei stattgefunden hat, ist es nötig einen $(T, X)_p$-Schnitt durch unsere Pseudo-P, T, X-Raumdarstellung, welche mit einem Druck von 1 Atm. korrespondiert, anzugeben.

Diesen Schnitt finden wir in Fig. 12.

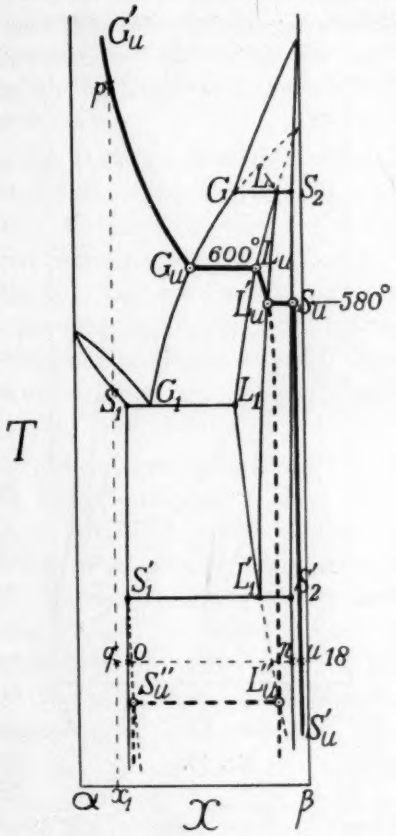

Fig. 12.

Die fetten Linien geben hier wieder die Lage des unären Systems an. Wir sehen aus dieser Figur, dass, wenn der Stoff sich immer im inneren Gleichgewicht befand, der Dampf sich bei etwa 600° C (dem unären Siedepunkt) zur Flüssigkeit kondensieren und diese bei 580° C (dem unären Schmelzpunkt) zu der festen stabilen Modifikation erstarren würde.

Unterhalb dieser Temperatur würde die unäre Modifikation sich der Linie $S_u S'_u$ entlang bewegen und bei gewöhnlicher Temperatur den Punkt u erreichen. Im metastabilen Zustand würde die Flüssigkeit bei viel niedrigerer Temperatur zu der metastabilen Modifikation erstarren können.

Ganz andere Erscheinungen werden aber auftreten, wenn die Kühlung so rasch ist, dass die inneren Umsetzungen nicht stattfinden können und der innere Zustand des Dampfes fixiert wird. Wie Fig. 12 uns zeigt, bekommt man in diesem Fall bei gewöhnlicher Temperatur eine Mischkristallphase q, welche nicht im inneren Gleichgewicht ist und also nicht als Modifikation bezeichnet werden kann.

Weil die inneren Umsetzungen selbst bei hoher Temperatur noch langsam stattfinden, wird eine solche Fixierung wahrscheinlich leicht auftreten können.

Doch muss man natürlich auch an die Möglichkeit denken, dass während der Abkühlung in den ersten Momenten eine geringe innere Umsetzung stattfindet und dass infolgedessen die Totalzusammensetzung bei 18° C in dem Gebiet für die Koexistenz von α- und β-Mischkristallen liegt.

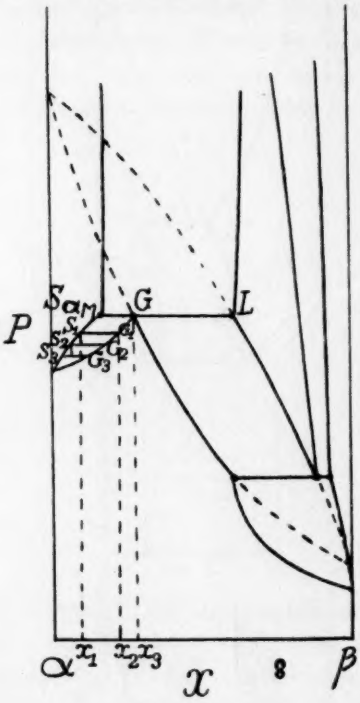

Fig. 13.

In diesem Fall ist das Produkt ein Konglomerat von den zwei Mischkristallphasen o und n, aber es wird hauptsächlich aus α-Mischkristallen bestehen.

Es fragt sich jetzt, was geschehen wird, wenn man das Handels-P_2O_5 bei 270° C destilliert. Um diese Frage zu beantworten, betrachten wir den P, X-Schnitt, welcher mit 270° C korrespondiert.

Dieser ist sofort aus Fig. 10 abzuleiten und wird durch Fig. 13 wiedergegeben.

Erst wollen wir dann den Fall betrachten, dass das P_2O_5 des Handels eine homogene Mischkristallphase von der Zusammensetzung x_1 ist. Angenommen, anfänglich koexistiere die Mischkristallphase S_2 und die Gasphase G_2, dann können wir uns vorstellen, dass die Dampfphase plötzlich durch Kondensation weggenommen wird, so dass wir nur die Mischkristallphase S_2 zurückbehalten. Nach einiger Zeit hat sich dann die Koexistenz zwischen der Mischkristallphase S_3 und der Gasphase G_3 eingestellt, und wir denken uns dann diese Gasphase wieder plötzlich durch Kondensation abgeführt. So können wir uns den Destillationsprozess diskontinuierlich vorstellen und das Resultat ist also, dass man ein Destillat erhält, dessen Zusammensetzung zwischen o und x_2 liegt. Es leuchtet ein, dass die Zusammensetzung des Destillats nicht nur von der Zusammensetzung des P_2O_5 des

Handels, sondern auch von der Fraktion, welche abdestilliert worden ist, abhängt. Destilliert man nicht im Vakuum, sondern in einem Sauerstoffstrom, wie es in der Tat der Fall ist, so wird natürlich auch die Geschwindigkeit des Sauerstoffstroms einen Einfluss ausüben können, weil die Temperatur im Destillationsrohr bei steigender Geschwindigkeit des Sauerstoffstroms etwas sinken wird. Jedenfalls ist es evident, dass verschiedene Präparate im allgemeinen eine verschiedene Zusammensetzung und also, bei derselben Temperatur, einen anderen Dampfdruck besitzen werden.

Die zweite Möglichkeit ist, dass das P_2O_5 des Handels aus einem Konglomerat von α- und β-Mischkristallen, welches aber sehr reich an α-Mischkristallen ist, besteht. In diesem Fall wird bei 270° C ein Dreiphasengleichgewicht zwischen α-Mischkristallen S, Dampf G und Flüssigkeit L bestehen (siehe Fig. 10). Bei der Destillation wird, solange diese Dreiphasenkoexistenz bestehen bleibt, der Dampf G von der Zusammensetzung x_G zu einer Mischkristallphase von derselben Zusammensetzung oder zu einem Konglomerat von derselben Totalzusammensetzung kondensieren.

In unserer T, X-Projektion liegt diese Zusammensetzung bei 18° (Punkt r) noch in dem homogenen Mischkristallgebiet, aber es ist natürlich noch eine dritte Möglichkeit vorhanden, dass nämlich die Zusammensetzung des Dampfes G bei gewöhnlicher Temperatur in dem Gebiet für die Koexistenz von α- und β-Mischkristallen liegt. Hierbei muss noch bemerkt werden, dass, wie weiter unten gezeigt werden wird, bei der Destillation die Flüssigkeit L verschwinden kann, und dass die Dreiphasenkoexistenz zwischen $S_{\alpha_M}+G+L$ in eine Zweiphasenkoexistenz $S_{\alpha_M}+G$ übergeht, wenn nämlich die Totalzusammensetzung des Handels-P_2O_5 zwischen den Zusammensetzungen von S_{α_M} und G liegt, was nicht unwahrscheinlich ist.

In diesem Fall wird dann das Destillationsprodukt fortwährend reicher an α werden, wie in dem zuerst vorausgesetzten Fall, wo das P_2O_5 des Handels nur eine α-Mischkristallphase ist.

Jetzt können wir eine Erklärung von der äusserst merkwürdigen Lage der Dampfspannungskurve der flüchtigen Form des P_2O_5 geben. Dazu werden wir erstens den Fall voraussetzen, dass das reine destillierte Präparat bei 18° C eine homogene Mischkristallphase von der Zusammensetzung x_1 (siehe Fig. 13) ist.

Wir zeichnen dann den (P, T)-Schnitt, welcher mit der Zusammensetzung x_1 korrespondiert; diese ist in Fig. 14 wiedergegeben. Aus dieser Figur sehen wir, dass die flüchtige Form eine Dampfdruckkurve liefern wird, welche in dem Gebiet für $S_{\alpha_M}+G$ liegen muss, deren Lage aber von dem Volumen abhängig ist. Die punktierte Linie QS gibt diese Dampfdruckkurve bei bestimmten Volumen an. Diese Kurve ist wegen der Umwandlung in der stabilen Modifikation, welche etwas oberhalb 400° C auftritt, nicht bis zu Temperaturen oberhalb 400° C verfolgt, und deshalb ist ein Übergang auf die Drei-

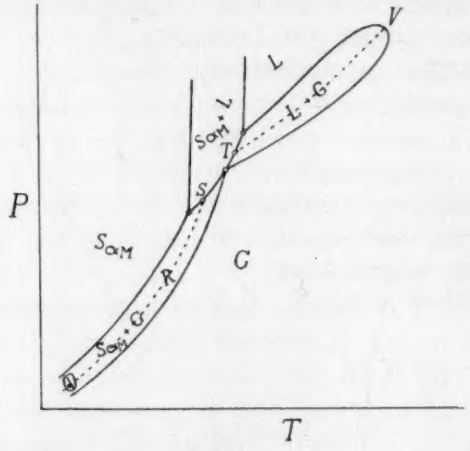

Fig. 14.

phasenlinie ST nicht beobachtet. Auf diese Weise ist also die rätselhafte Lage der Dampfdruckkurve der flüchtigen Form erklärt.

Wie schon gesagt, werden die verschiedenen Präparate der flüchtigen Form eine verschiedene Zusammensetzung besitzen, und mit einer Änderung in der Zusammensetzung ist eine Änderung in der Dampfdruckkurve verbunden. So erklären sich also auch die gefundenen Dampfspannungsunterschiede bei den verschiedenen Präparaten.

Wie schon erwähnt, lässt sich bei einer partiellen Destillation der flüchtigen Form, ebenso wie das schon bei dem violetten Phosphor und bei der hochschmelzenden Asbestform des Schwefelsäureanhydrids konstatiert worden ist, ein Rückstand erhalten mit einem viel niedrigeren Dampfdruck. Die Dampfdruckerniedrigung betrug, wie aus Tabelle 5 folgt, bis zu 20%, und wahrscheinlich wird der Effekt noch vergrössert werden können.

Diese Erscheinung lieferte uns den Beweis, wie schon gesagt, dass die flüchtige Form eine Mischkristallphase ist.

Nun haben wir aber an zweiter Stelle auf die Möglichkeit hingewiesen, dass das destillierte Produkt die Zusammensetzung x_3 hat (siehe Fig. 13). Die $(PT)_x$-Figur für diese Zusammensetzung ist in Fig. 15 gegeben. Die Differenz zu Fig. 14 ist, wie ersichtlich, nur darin gelegen, dass die Dreiphasenlinie länger ist und dass der Punkt V bei 270° C liegen muss, und deshalb S noch niedriger. Weil die Dampfdruckmessungen der flüchtigen Form bei

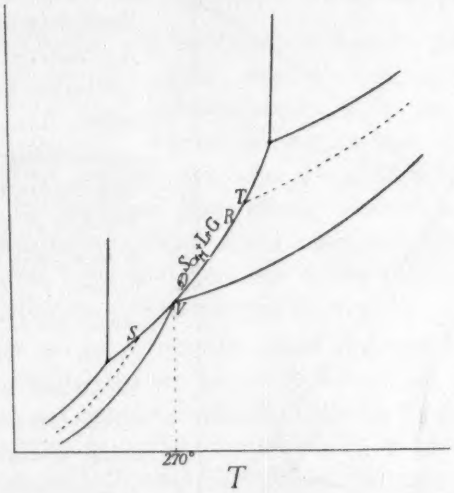

Fig. 15.

ungefähr 270° C anfingen, würde man also in diesem Fall einen Teil der Dreiphasenlinie ST für $S_{\alpha_M}+L+G$ bestimmt haben. Oberflächlich betrachtet, würde man denken können, dass dieser Fall sofort ausgeschaltet werden kann, weil doch gefunden worden ist, dass bei partieller Abdestillation ein Rückstand mit niedrigerem Dampfdruck erhalten werden kann, und das ist doch nicht möglich bei einem Dreiphasengleichgewicht.

Es ist vollkommen richtig, dass dieses nicht möglich ist, solange Dreiphasengleichgewicht besteht, und darum ist zu überlegen, ob es möglich ist, dass wir bei der Destillation das Dreiphasengebiet verlassen, und dann, was hier wichtig ist, in das Gebiet für die Koexistenz von α-Mischkristallen und Dampf treten.

Diese Frage lässt sich sofort beantworten bei der Betrachtung des V, X-Diagramms (Fig. 16), welches mit einer Temperatur etwas unterhalb 270° C korrespondiert.

In diesem V, X-Diagramm ist das Molekularvolumen als Funktion der Zusammensetzung dargestellt.

Es genügt, hier nur zwei Gebiete zu betrachten, erstens das Gebiet für die Koexistenz von α-Mischkristallen, Dampf und Flüssigkeit, angegeben durch die ein Dreieck bildenden Punkte S, G und L; und zweitens das Zweiphasengebiet für die Koexistenz von α-Mischkristallen und Dampf. Wir sehen, dass, wenn die Totalzusammensetzung zwischen den Zusammensetzungen der Punkte S und G liegt und z. B. x_1 ist, während das Volumen V_1 beträgt, der Zustand des Dreiphasensystems durch p angegeben wird. Wenn wir nun durch G und p eine Gerade ziehen, so wird diese Gerade die Linie SL in n schneiden. Hieraus lässt sich schliessen, dass das System aus pn Grammol Dampf und Gp Grammol fest + flüssig besteht.

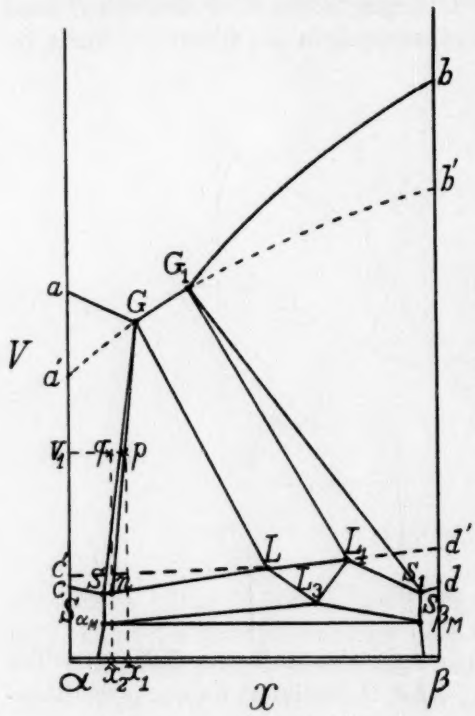

Fig. 16.

Der Prozess der Destillation kann nun diskontinuierlich betrachtet werden in der Weise, dass der Dampf plötzlich vollkommen separiert und kondensiert wird, so dass nur fest + flüssig übrigbleibt, angegeben durch den Punkt n, welcher mit der Zusammensetzung x_2 korrespondiert. Bringen wir jetzt das Volumen wieder auf den anfänglichen Wert V_1, so ist der Zustand durch den Punkt q gegeben, woraus folgt, dass wir jetzt in das Zweiphasengebiet für α-Mischkristalle und Dampf getreten sind.

Diese Erscheinung ist, wie ersichtlich, nur möglich, wenn die Totalzusammensetzung anfänglich zwischen den Punkten G und S liegt, und dann wird es also möglich sein, dass, wenn man anfänglich das Dreiphasengleichgewicht zwischen α-Mischkristallen, Dampf und Flüssigkeit misst, nach einer genügenden Abdestillation eine Dampfdruckerniedrigung auftritt, weil wir in das Zweiphasengebiet für α-Mischkristalle und Dampf getreten sind. Nun ist es aber wahrscheinlich, dass die $\frac{dp}{dT}$ der Dreiphasenlinie deutlich kleiner sein wird als die $\frac{dp}{dT}$ der Zweiphasenlinie $S_{\alpha_M}+G$ in demselben Temperaturintervall nach der Destillation. In der Tatsache, dass die gefundenen Linien einander praktisch parallel gehen, liegt also ein Hinweis, dass die feste, flüchtige Form auch bei Temperaturen bis zu 400° C nur aus α-Mischkristallen besteht. Dieses ist vollkommen sicher, wenn die kleinste Destillation genügt, um eine Dampfdruckerniedrigung zu realisieren. In der nächsten Abhandlung werden die Resultate der fortgesetzten Dampfspannungsbestimmungen des Rückstandes und des Destillats, und noch diejenige der Röntgenuntersuchungen und der Dampfdichtebestimmungen mitgeteilt werden.

Zum Schluss sei hier bemerkt, dass also das reine destillierte P_2O_5, das ohne Zweifel die trockenste Substanz ist, die wir kennen, ihre Komplexität auf ausserordentlich deutliche Weise zeigt, weil die inneren Umsetzungen erst dicht unter 400° C merkbar werden und die Substanz sich deshalb unterhalb dieser Temperatur wie ein Gemisch verhält.

Das Entstehen und das Bestehen der flüchtigen Form mit ihrer ausserordentlich merkwürdig gelegenen Dampfdruckkurve ist dem Ausbleiben der inneren Umwandlungen zwischen den verschiedenen Molekülarten, unterhalb genannter Temperatur, zuzuschreiben. Und ohne Zweifel ist das Ausbleiben der inneren Umwandlungen bis zu dieser relativ hohen Temperatur dem ausserordentlich grossen Trocknungsgrad des destillierten P_2O_5 zu danken.

Man hat darum allen Grund zu erwarten, dass, wenn es gelingt, andere Substanzen durch P_2O_5 so stark zu trocknen, dass sie den gleichen Trocknungsgrad als P_2O_5 selbst erreicht haben, viele dieser Substanzen sich bis zu einer gewissen Temperatur wie ein Gemisch verhalten, und so ihre Komplexität auf überzeugendste Weise verraten werden.

Zusammenfassung.

Es wurde die schon früher von Smits und Rutgers und später von Fr. Hoeflake und Scheffer gefundene merkwürdige Lage der Dampfdruckkurve der metastabilen flüchtigen Form im Verhältnis zu der stabilen Modifikation des Phosphorpentoxyds bestätigt gefunden.

Die verschiedenen Präparate der flüchtigen Form gaben verschieden gelegene Dampfdruckkurven. Bei der Temperatur 400° C, wo die flüchtige Form anfängt, sich deutlich in die stabile Modifikation umzuwandeln, beträgt der Dampfdruck 3 bis 3·5 Atm. und sinkt dann bei derselben Temperatur nach langem Warten bis unterhalb 1 cm *Hg*. Von der stabilen Modifikation lässt sich, wenn man bei jeder Temperatur so lange wartet, bis die Substanz sich ins innere Gleichgewicht gesetzt hat, die unäre Sublimationskurve und ebenso die unäre Dampfspannungskurve der Flüssigkeit bestimmen, und so wurde dann für den unären stabilen Tripelpunkt 55·5 cm *Hg* und 580° C gefunden.

Es wurde gezeigt, warum die flüchtige Form, die wir kennen, nicht im inneren Gleichgewicht sein kann und also nicht eine Modifikation ist. Die inneren Umsetzungen beginnen eben bei etwa 400° C anzufangen deutlich aufzutreten, aber dann bewirken diese eine Umwandlung in die stabile, feste Phase. Die einzige andere Möglichkeit ist, wie die theoretische Betrachtung zeigt, die Bildung einer unären, metastabilen Flüssigkeitsphase, aber das wurde nicht beobachtet.

Bei 400° C ist die innere Gleichgewichtseinstellung noch so langsam, dass, wenn wir von 400° C ausgehend, rasch erhitzten, ein Beginn der Schmelzung erst mehr als 100° C oberhalb des unären stabilen Tripelpunkts beobachtet werden konnte, was am deutlichsten die Komplexität der stabilen Modifikation verriet und also zeigte, dass es ein Mischkristall ist, der bei unärem Verhalten sich im inneren Gleichgewicht befindet.

Dass auch die flüchtige Form, welche niemals im inneren Gleichgewicht sein kann, ebenfalls eine Mischkristallphase ist, wurde bewiesen durch die Tatsache, dass durch eine partielle Destillation der Dampfdruck stark erniedrigt wird.

An der Hand der Theorie der Allotropie, unter Voraussetzung der Existenz von zwei Molekülarten, welche ein pseudobinäres System mit einem Eutektikum bilden, konnte dies alles leicht erklärt werden, sowohl das Verhalten der wenig flüchtigen Form bei sehr langsamer

und bei sehr rascher Erhitzung und die Möglichkeit einer mehr als 100° C grossen Überhitzung dieses festen Stoffs, als auch das Verhalten der flüchtigen Form mit ihrer für die ältere Betrachtungsweise absolut unbegreiflichen Lage der Dampfspannungskurve.

Die neuen Betrachtungen zeigen, dass die flüchtige Form eine α-Mischkristallphase sein muss, und dass diese Phase ihr Entstehen und Bestehen bis 400° C dem Umstand verdankt, dass unterhalb dieser Temperatur keine inneren Umsetzungen stattfinden. Wenn die inneren Umsetzungen bei 400° C einmal anfangen, dann ist es um die flüchtige Form geschehen, weil, wie die Betrachtungen zeigen, die metastabile Form im inneren Gleichgewicht unterhalb 270° C, und wahrscheinlich tief darunter schon, ihren Tripelpunkt erreicht haben würde.

Der Stoff P_2O_5 zeigt uns also auf schönste Weise, wie wunderbare Erscheinungen auftreten können, wenn das innere Gleichgewicht sich nicht einstellt.

Mit der Theorie der Allotropie lassen sich diese Erscheinungen sofort erklären, weil diese Theorie einen sogenannten einfachen Stoff wie einen aus mehr Molekülarten zusammengesetzten Stoff als im inneren Gleichgewicht auffasst und sich unter anderem damit befasst, die möglichen Lagen des unären Systems in dem Pseudosystem anzugeben. Man erhält dabei nicht nur eine tiefere Einsicht in den Zusammenhang der unären Phasen eines Stoffes, sondern auch in seinem Verhalten, für den Fall, dass das innere Gleichgewicht sich nicht oder langsam einstellt.

Die Anzahl der Stoffe, bei denen man die Komplexität bewiesen hat, nimmt immer zu, und so wird es nicht lange mehr dauern, bis man zu der Erkenntnis kommen wird, dass im allgemeinen jeder sogenannte einfache Stoff einem Pseudosystem angehört.

Amsterdam, Laboratorium für allgem. und anorg. Chemie der Universität.

Mai 1930.

Die Bildung von Acetanilid in wässeriger Lösung.

Von

Hans v. Euler und Arne Ölander.

(Aus dem Biochemischen Institut der Universität Stockholm.)

(Eingegangen am 4. 6. 30.)

Die Geschwindigkeit der Reaktion

$$C_6H_5NH_3^+ + HOCO.CH_3 = C_6H_5NH_2^+.CO.CH_3 + H_2O$$

wird bei 90° C gemessen.

Die Geschwindigkeit der Bildung von Acetanilid aus Anilin und Essigsäure

$$C_6H_5NH_2 + HOCO.CH_3 = C_6H_5NH.COCH_3 + H_2O$$

wurde schon 1882 von MENSCHUTKIN[1]) untersucht und später von GOLDSCHMIDT und WACHS[2]) unter Zusatz von Säuren, die als Katalysatoren wirkten. Dass Acetanilid sich auch in wässeriger Lösung der genannten Substanzen bildet, wies TOBIAS[3]) nach. In wässeriger Lösung wurde nun die entgegengesetzte Reaktion, die hydrolytische Spaltung, welche von Wasserstoff- sowie Hydroxylionen beschleunigt wird, untersucht, und zwar von DAVIS[4]), MERRIL und ADAMS[5]) sowie BOLIN[6]).

Die vorliegende Arbeit bezweckt, die Kinetik der Bildungsgeschwindigkeit des Anilids in wässeriger Lösung aufzuklären, besonders die dabei reagierenden Molekülarten festzustellen. Die Versuche wurden im Wasserthermostaten von 90° C ausgeführt. Zu 100 cm³ Wasser oder eventuell Salzsäure oder Natronlauge wurde 0·1 mol. Essigsäure und 0·03 mol. Anilin zugesetzt und gelöst. Das ganze Volumen betrug dann 107 cm³. Die Lösung war also 1·0 mol. in bezug auf Essigsäure und 0·3 mol. in bezug auf Anilin; die Normalitäten sind 1 : 1·07 hiervon. In sechs Röhren aus Jenaer Glas wurden je 10 cm³ einpipettiert, worauf die Röhren zugeschmolzen und in den Thermostaten eingehängt wurden. (Es wurden Blindproben mit 0·01 norm. *HCl* gemacht, um zu kontrollieren, dass nicht etwa Alkali aus dem Glas herausgelöst wurde.) Von dem Rest wurden vier Proben

[1]) MENSCHUTKIN, J. pr. Ch. (2) **26**, 209. 1882. [2]) GOLDSCHMIDT und WACHS, Z. physikal. Ch. **24**, 353. 1897. [3]) TOBIAS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**, 2868. 1882. [4]) DAVIS, J. chem. Soc. London **95**, 1397. 1907. [5]) MERRIL und ADAMS, J. Am. chem. Soc. **39**, 1588. 1917. [6]) BOLIN, Z. anorg. Ch. **143**, 201. 1925.

von je 10 cm^3 gewonnen und unmittelbar mit 0·5 norm. *NaOH* mit Thymolblau als Indicator titriert und der Mittelwert genommen. Zu den angegebenen Zeiten wurden die Röhren geöffnet und der Inhalt titriert. In den Röhren bildeten sich kleine Mengen brauner Flocken und die Lösung wurde violett. Die Titrierung wurde dadurch nicht gehindert.

Die Tabellen geben den Minderverbrauch an 0·5 norm. *NaOH* in Kubikzentimeter an, was dem 20fachen Wert der Normalität des gebildeten Acetanilids bei 18° C entspricht (bei 90° C beträgt das Lösungsvolumen 10·36 cm^3) und dem 18·7fachen Wert der Molarität.

Tabelle 1. 0·3 mol. Anilin. 1·0 mol. Essigsäure. 0·5 mol. *NaOH*.

t in Minuten	cm^3	t in Minuten	cm^3
1420	0·07	7150	0·28
4260	0·21	8570	0·33
5705	0·23	9970	0·39

Tabelle 2. 0·3 mol. Anilin. 1·0 mol. Essigsäure. 0·3 mol. *NaOH*.

t in Minuten	cm^3	t in Minuten	cm^3
1260	0·11	6275	0·42
3470	0·29	7660	0·51
5045	0·40		

Tabelle 3. 0·3 mol. Anilin. 1·0 mol. Essigsäure. 0·2 mol. *NaOH*.

t in Minuten	cm^3	t in Minuten	cm^3
1380	0·12	7150	0·67
2815	0·30	8585	0·75
5685	0·58	10010	0·86

Tabelle 4. 0·3 mol. Anilin. 1·0 mol. Essigsäure. 0·1 mol. *NaOH*.

t in Minuten	cm^3	t in Minuten	cm^3
1165	0·19	6150	0·71
2590	0·31	7605	0·89
4800	0·57	8995	0·99

Tabelle 5. 0·3 mol. Anilin. 1·0 mol. Essigsäure.

t in Minuten	cm^3	t in Minuten	cm^3
1360	0·24	5685	0·80
2800	0·45	7130	0·94
4240	0·63	10005	1·21

Tabelle 6. 0·3 mol. Anilin. 1·0 mol. Essigsäure. 0·1 mol. *HCl*.

t in Minuten	cm³	t in Minuten	cm³
1475	0·30	5515	0·83
2680	0·45	7725	1·11

Tabelle 7. 0·3 mol. Anilin. 1·0 mol. Essigsäure. 0·2 mol. *HCl*.

t in Minuten	cm³	t in Minuten	cm³
1405	0·31	5445	0·81
2610	0·51	7655	1·00
4025	0·66	9005	0·05

Tabelle 8. 0·3 mol. Anilin. 1·0 mol. Essigsäure. 0·5 mol. *HCl*.

t in Minuten	cm³	t in Minuten	cm³
1240	0·06	5505	0·06
2695	0·08	6930	0·06
4105	0·06	9150	0·07

Es ist nicht praktisch, aus diesen Tabellen die Reaktionskonstanten mit Hilfe der Differentialgleichung

$$\frac{dx}{dt} = k(1-x)(0{\cdot}3-x) - k'x[h^+],$$

wo x die Acetanilidmenge ist, direkt zu berechnen. Die Rechnungen werden ziemlich kompliziert, und vor allem ist die genaue Kenntnis der Gleichgewichtslage wünschenswert, welche aber wegen der Langsamkeit der Reaktion kaum messbar ist. Es wurde statt dessen die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktionen graphisch ermittelt, wodurch auch eine Ausgleichung der Versuchsfehler erzielt wurde, und zwar in der folgenden Weise:

Die Daten der Tabellen 1 bis 7 wurden als Ordinaten gegen die Zeit als Abszisse aufgetragen, und dann eine Schar von sieben glatten Kurven so gezogen, dass sie sich so gut wie möglich an die Punkte anschlossen. Durch diese graphische Ausgleichung wurden folgende Werte erhalten:

Tabelle 9.

Versuch	1500 Minuten	3000 Minuten	5000 Minuten	7000 Minuten
1	0·072	0·14	0·22	0·29
2	0·125	0·24	0·38	0·49
3	0·16	0·32	0·505	0·665
4	0·20	0·39	0·615	0·81
5	0·265	0·475	0·72	0·935
6	0·295	0·52	0·775	1·02
7	0·33	0·555	0·77	0·95

Bei den drei ersten Versuchen wurden die Differenzen der aufeinanderfolgenden Zahlen dieser Tabelle mit den zugehörigen Zeitintervallen dividiert. Diese der Reaktionsgeschwindigkeit proportionalen Grössen ordnen wir den Mittelpunkten der Intervalle zu; sie sind in der Tabelle 10, Kolumne 3—6, noch mit 10^4 vergrössert.

Tabelle 10.

Versuch	0 Minuten	750 Minuten	2250 Minuten	4000 Minuten	6000 Minuten
1	50	48	45	40	35
2	86	83	77	70	55
3	115	107	107	93	80

Durch graphische Extrapolation erhält man in dieser Weise leicht die Werte für die Zeit Null. Durch Division mit $18{\cdot}7 \cdot 10^4$ ergibt sich nunmehr direkt die gesuchte Anfangsgeschwindigkeit v_0 in Mol/Min.$\cdot$1000 g H_2O ausgedrückt. Bei den folgenden Versuchen konnte aber diese Extrapolation nicht sicher ausgeführt werden, weshalb ein anderes Verfahren eingeschlagen wurde. Wir bekommen jetzt immerhin $v_0^1 = 2{\cdot}67$, $v_0^2 = 4{\cdot}60$ und $v_0^3 = 6{\cdot}15 \cdot 10^{-6}$ Mol/Min. $\cdot$ 1000 g H_2O.

Nun werden die Zahlen jedes Versuchs der Tabelle 9 mit denen des Versuchs 1 dividiert:

Tabelle 11.

Versuch	0 Minuten	1500 Minuten	3000 Minuten	5000 Minuten	7000 Minuten
1	1·00	1·00	1·00	1·00	1·00
2	1·72	1·74	1·71	1·73	1·69
3	2·3	2·22	2·28	2·30	2·29
4	3·1	2·92	2·71	2·80	2·79
5	4·0	3·68	3·39	3·27	3·22
6	4·75	4·10	3·71	3·52	3·51
7	5·7	4·59	3·96	3·50	3·28

Diese Quotienten wurden graphisch bis zur Zeit Null extrapoliert, was keine Schwierigkeiten bot, und diese Werte sind auch in Tabelle 11 aufgeführt. Die Zahlen dieser Null-Kolumne stellen offenbar die Verhältnisse der Anfangsgeschwindigkeiten der sieben Versuche dar. Wir erhielten schon v_0^1, v_0^2 und v_0^3; dann ergibt sich $v_0^4 = 8{\cdot}28$, $v_0^5 = 10{\cdot}7$, $v_0^6 = 12{\cdot}7$, $v_0^7 = 15{\cdot}2 \cdot 10^{-6}$. Diese Zahlen sind noch in Tabelle 13 zusammengefasst.

Jetzt können wir die Frage in Betracht ziehen, zwischen welchen Molekülarten die Reaktion tatsächlich stattfindet. Weil die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Acidität zunimmt, könnte man daran denken, dass die Reaktion zwischen Essigsäure und Anilinionen stattfindet: $CH_3.COOH + H_3^+N.C_6H_5 = CH_3.CO.NH_2^+.C_6H_5 + H_2O$.

Für die Berechnung der Konzentrationen der dissoziierten und undissoziierten Moleküle müssen wir die betreffenden Dissoziationskonstanten kennen. NOYES, KATO und SOSMAN[1]) haben die Dissoziationskonstante der Essigsäure bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Durch Interpolation finden wir für 90° C den Wert $pK = 4{\cdot}90$. Die Dissoziationskonstante des Wassers ist von BJERRUM und UNMACK[2]) zwischen 0° und 37° C gemessen, aber diese Messungen sind so genau, dass sie sicher mit für uns hinreichender Genauigkeit bis 90° C extrapoliert werden können, wodurch sich ergibt $pK_w = 12{\cdot}44$. Die Dissoziationskonstante des Anilins ist weniger sicher bekannt. Es liegen Messungen von 18° bis 60° C von LUNDÉN, WALKER und ASTON, LÖWENHERZ sowie MIZUTANI vor. Wenn man die Messungen der drei ersten Autoren auf 90° C extrapoliert, ergibt sich $-\log \frac{K_w}{K_b} = 4{\cdot}07$.

Die kinetischen Messungen stimmen aber besser mit der eben gemachten Annahme über den Reaktionsverlauf, wenn wir mit dem Wert 4·25 rechnen, welcher als richtiger zu betrachten ist. Wegen der langen Extrapolation ist diese Nichtübereinstimmung gut erklärlich, auch muss man die grosse Konzentration von Anilin und Essigsäure bedenken.

Wir rechnen wie folgt:

$$\frac{(h^+)(Ac^-)}{(HAc)} = K_1, \quad \frac{(h^+)(An)}{(HAn^+)} = K_2 \quad \text{oder} \quad \frac{(Ac^+)(HAn^-)}{(HAc)(An)} = \frac{K_1}{K_2}.$$

Weiter gilt

$$[HAc] + [Ac^-] = 1{\cdot}0$$

und

$$[An] + [HAn^+] = 0{\cdot}3$$

und

$$[H^+] + [HAn^+] = [Ac^-] + [Cl^-]$$

oder

$$[H^+] + [HAn^+] + [Na^+] = [Ac^-].$$

Hier kann in allen Fällen 1 bis 7 $[H^+]$ vernachlässigt werden. Parenthesen () bedeuten Aktivitäten und Klammern [] Konzentrationen. Den Aktivitätskoeffizient der ungeladenen Substanzen setzen wir gleich Eins, die der Ionen setzen wir mit hinreichender Genauigkeit gleich, und zwar verwenden wir folgende Werte:

Tabelle 12.

Ionenstärke . . .	0·1	0·2	0·5	0·7
$-\log f$	0·14	0·17	0·20	0·21

[1]) NOYES, KATO und SOSMAN, Z. physikal. Ch. **73**, 1. 1910. [2]) BJERRUM und UNMACK, Danske Vidensk. Selsk. Medd. **9**, Nr. 1. 1929.

zwischen welchen graphisch interpoliert wird. Als Beispiel teilen wir die Berechnung des Versuchs 4 mit.

Eine vorläufige Rechnung gibt die ungefähre Ionenstärke 0·27, wodurch man $-\log f = 0{\cdot}18$ findet. Hieraus folgt

$$\frac{[Ac^-][HAn^+]}{[HAc][An]} = 10^{-4.90+4.25+0.36} = 0{\cdot}513.$$

Durch Eliminieren:

$$\frac{[Ac^-]([Ac^-]-0{\cdot}1^-)}{(1-[Ac^-])(0{\cdot}4-[Ac^-])} = 0{\cdot}513.$$

Die Wurzel dieser Gleichung ist $[Ac^-] = 0{\cdot}273$. Jetzt ergibt sich $[HAc] = 0{\cdot}727$ und $[HAn^+] = 0{\cdot}173$.

Tabelle 13 gibt für die Versuche 1 bis 7 die Anfangsgeschwindigkeit v_0, die Molaritäten von Essigsäure und Anilinionen sowie erstere mit den zwei letzteren Grössen dividiert; d. h. die Reaktionskonstante der Reaktion

$$CH_3COOH + H_3^+N.C_6H_5 = CH_3CO.NH_2^+.C_6H_5 + H_2O.$$

Tabelle 13.

Versuch	1	2	3	4	5	6	7
v_0	2·67	4·60	6·15	8·28	10·7	12·7	$15{\cdot}2 \cdot 10^{-6}$
$[HAc]$ . .	0·395	0·573	0·650	0·727	0·802	0·870	0·945
$[HAn^+]$.	0·105	0·127	0·150	0·173	0·198	0·230	0·255
k	6·45	6·32	6·31	6·58	6·73	6·35	$6{\cdot}30 \cdot 10^{-5}$

Als Mittelwert ergibt sich $k = 6{\cdot}48 \cdot 10^{-5}$ (90° C).

Die Gleichgewichtslage der Reaktion kann man finden, wenn noch die Geschwindigkeit der entgegengesetzten Reaktion bestimmt wird. Die Hydrolyse des Acetanilids ist in diesem Laboratorium von Ivan Bolin[1]) untersucht worden, aber bei niedrigerer Temperatur. Deswegen wurde ein Versuch gemacht, um diese Geschwindigkeit bei 90° C zu bestimmen.

Tabelle 14. 0·02 mol. Acetanilid. 0·05 mol. *HCl*.

t in Minuten	cm³	x	$\log \frac{1{\cdot}017 - x}{0{\cdot}407 - x}$
0	1·017	0·001	0·398
0	1·016	0·000	0·398
33	1·054	0·037	0·424
61	1·092	0·075	0·453
92	1·125	0·108	0·483
121	1·145	0·128	0·504
151	1·170	0·153	0·532
178	1·190	0·173	0·558

[1]) Iwan Bolin, Z. anorg. Ch. **143**, 201. 1925.

Die zweite Kolumne gibt die zur Neutralisation von 10 cm³ notwendige Menge 0·5 norm. *NaOH* an. Wenn wir die Gegenreaktion vernachlässigen, können wir für die Konstante der bimolekularen Reaktion der Spaltung setzen:

$$K = \frac{2{\cdot}3}{0{\cdot}05 - 0{\cdot}02} \frac{d}{dt} \log \frac{a-x}{b-x},$$

wenn x den Mehrverbrauch an *NaOH* in denselben Einheiten wie die Anfangskonzentrationen a und b bedeutet. Der Logarithmus wurde graphisch gegen die Zeit aufgetragen und aus der Neigung k berechnet nach obiger Formel. k ergibt sich zu 0·0693.

Jetzt kann man die Gleichgewichtskonstante erhalten:

$$K = \frac{[HAc][HAn^+]}{[H^+][Acan]} = \frac{0{\cdot}0693}{6{\cdot}48 \cdot 10^{-5}} = 1070.$$

Auch die Gleichgewichtskonstante

$$\frac{[HAc][HAn^+]}{[HAcan^+]} = K'$$

wäre von Interesse. Wood[1]) hat das Gleichgewicht

$$\frac{[H^+][Acan]}{[HAcan^+]} = 0{\cdot}71$$

bei 40·2° C bestimmt, aber für 90° C ist diese Grösse unbekannt. Wir kennen somit K' nur grössenordnungsweise.

Zusammenfassung.

Die Bildung von Acetanilid in wässeriger Lösung geht nach der Formel vor sich:

$$CH_3COOH + {}^+H_3N.C_6H_5 = CH_3CO^+H_2N.C_6H_5 + H_2O$$

mit der Reaktionskonstante $k = 6{\cdot}48 \cdot 10^{-5}$ bei 90° C.

Die Gleichgewichtskonstante beträgt bei derselben Temperatur:

$$K = \frac{[HAc][HAn^+]}{[H^+][Acan]} = 1070.$$

[1]) Wood, J. chem. Soc. London **83**, 568. 1903.

Über die Struktur des Celluloids und über die Gelatiniermittel der Nitrocellulose als Quellungsmittel.

I. Die Änderung der optischen Anisotropie bei der Dehnung von Camphercelluloid mit verschiedenem Gehalt an Campher.

Von

J. C. Derksen, J. R. Katz, Kurt Hess und Carl Trogus[1]).

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Amsterdam.)

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 7. 4. 30.)

Es wird die Anisotropie von Celluloid mit verschiedenem Gehalt an Campher als Funktion der dauernden Dehnung bestimmt. Die Versuche lassen sich erklären durch Annahme einer negativ doppelbrechenden Additionsverbindung zwischen Campher und Nitrocellulose. Das Grenzdehnungsdiagramm ist charakteristisch für die Wirkung eines Gelatiniermittels der Nitrocellulose.

Die Art, in der Campher und Nitrocellulose im Celluloid gebunden sind, ist immer noch eine offene Frage. Zwar haben verschiedene Forscher auf Grund verschiedener Versuche eine Meinung darüber geäussert; aber irgend etwas wie eine Entscheidung ist nicht erreicht worden. So hat Wächtler[2]), in H. Ambronns Laboratorium arbeitend, auf Grund des Verlaufs der bei der Dehnung auftretenden Doppelbrechung die Hypothese verteidigt, dass Celluloid ein Gemisch von länglichen Nitrocellulose- und länglichen Campherkriställchen ist. Er fand nämlich bei der Dehnung von Celluloidstreifen von grossem Camphergehalt — der Camphergehalt war ihm nicht genau bekannt — bei kleinen Dehnungen eine positive Doppelbrechung, die bei grösseren Dehnungen negativ wurde (siehe Fig. 5). Löste er den Campher mit Xylol aus dem Celluloid heraus, so bekam er den gewöhnlichen Verlauf der Doppelbrechungskurve für Nitrocellulose ohne Campherzusatz (siehe Fig. 1): anfänglich starke Zunahme der positiven Anisotropie, welche bei zu-

[1]) Anmerkung bei der Korrektur. Herr Kurt Hess teilt den beiden erstgenannten Autoren nach Kenntnisnahme der vorliegenden Mitteilung mit, dass er und Carl Trogus unabhängig von ihnen mit Versuchen über Doppelverbindungen zwischen Nitrocellulose und als Gelatiniermittel gebrauchten Substanzen beschäftigt waren. Wir veröffentlichen daher diese Abhandlungen gemeinsam und werden das Thema weiterhin gemeinschaftlich verfolgen (siehe Z. physikal. Ch. (B) 7, 17. 1930). *J. R. Katz.*

[2]) M. Wächtler, Kollch. Beih. 20, 157. 1925.

nehmender Dehnung einem positiven Grenzwert sich nähert. Im letzten Falle beruht nach AMBRONNS und WÄCHTLERS Ansicht die Zunahme der positiven Anisotropie hauptsächlich auf einer fortschreitenden Parallelisierung länglicher Nitrocellulosemicelle mit Eigendoppelbrechung (also kristallinischer Natur). Der Grenzwert entspricht nach diesen Autoren der vollendeten Parallelität der länglichen Nitrocellulosemicelle. Der eigentümliche Verlauf beim obengenannten Celluloid mit grossem Camphergehalt wird nun in einfacher und einleuchtender Weise erklärt durch die Annahme, das Celluloid sei ein inniges Gemisch von länglichen positiv-doppelbrechenden Nitrocellulose- und länglichen negativ-doppelbrechenden Campherkriställchen und dieselben orientieren sich verschieden stark bei zunehmender Dehnung (beide nach einer Kurve wie in Fig. 1, aber mit verschiedenen Parametern und bei der einen Art Kriställchen positiv, wie gezeichnet, bei der anderen Art Kriställchen negativ). Im System Nitrocellulose—Campher kann nach H. AMBRONN[1]) die Stäbchendoppelbrechung vernachlässigt werden, da beide Substanzen annähernd den gleichen Brechungsindex haben, so dass die ganze Doppelbrechung als Ausdruck der Eigendoppelbrechung der Micelle aufgefasst werden darf.

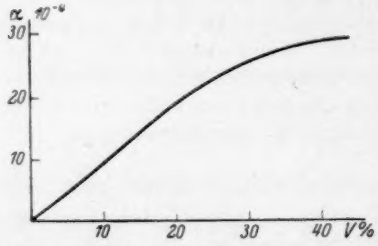

Fig. 1 (nach WÄCHTLER).

Auf Grund röntgenspektrographischer Beobachtungen glaubte K. H. UEDA[2]) zu einer ganz anderen Erklärung kommen zu dürfen. Die Röntgendiagramme von Camphercelluloid deuten nach ihm auf die Existenz einer festen Lösung. Auf eine stöchiometrische Beziehung zwischen den beiden Komponenten sollen die Röntgenversuche nicht hindeuten. Die Röntgenspektrogramme beschreibt er als eine Superposition zweier Spektra: je grösser der Camphergehalt, desto mehr schwinden die Nitrocelluloseinterferenzen und superponieren sich mit denen des Camphers zu einem „amorphen Celluloiddiagramm". Seine Beschreibung der Spektra scheint uns zu wenig eingehend, seine Schlüsse sind wenig überzeugend. UEDAS Theorie ist nicht fähig, den auffälligen Verlauf der Doppelbrechung zu erklären, welche

[1]) AMBRONN-FREY, Das Polarisationsmikroskop, S. 175. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1926. [2]) K. H. UEDA, Z. physikal. Ch. **133**, 350. 1928.

WÄCHTLER beobachtet hat. Wäre Celluloid nämlich eine feste Lösung, so würde es nur eine Art Micelle enthalten und man müsste für den Verlauf der Kurve eine ähnliche Form wie bei Nitrocellulose (Fig. 1) erwarten.

Diese Fragen verdienen näher geklärt zu werden. Wir haben daher das Beobachtungsmaterial zur Beurteilung derselben vergrössern wollen, indem wir an einer Serie Celluloid mit gut bekanntem Camphergehalt — sämtliche Proben waren nach genau dem gleichen Verfahren aus der gleichen Nitrocellulose hergestellt — die spezifische Doppelbrechung als Funktion der dauernden Dehnung gemessen und an den gleichen Streifen die Röntgenspektra aufgenommen und vermessen haben. Die Herstellung geschah nach dem in der Technik üblichen Verfahren: Homogenisieren in der Knetmaschine mit Übermass-Quellungsmittel (Alkohol z. B.). Verdampfen des Quellungsmittels auf heissen Walzen, Pressen in der Kochpresse zum Block, Schneiden des Blocks zu dünnen Blättern.

Wir untersuchten Nitrocellulose mit Camphergehalt von 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 %[1]).

Die Nitrocellulose hatte den gewöhnlichen *N*-Gehalt 11·1 % (was ungefähr einer Dinitrocellulose entspricht).

Die Celluloidblocks waren zu ± 0·5 mm dicken Blättern geschnitten, und es wurden von denselben ± 1 cm breite Streifen untersucht. Sie waren praktisch vollkommen isotrop.

Bei der Dehnung haben wir einen Celluloidstreifen in einem Spannapparat eigener Konstruktion gedehnt. Der Streifen tauchte dazu in Wasser von 50° C. Dann wurde die Schraube sehr langsam angezogen, bis eine Dehnung etwas grösser als die erwünschte dauernde Dehnung erhalten worden war. Dann wurde abgekühlt und nachher entspannt; die Dehnung wurde aus dem Abstand zweier vorher angebrachter und vermessener Merkzeichen bestimmt. Es wurde so die „dauernde Dehnung", wie AMBRONN[2]) und WÄCHTLER[3]) dieselbe genannt haben, gefunden. An einer markierten Stelle des Streifens wurde die Doppelbrechung gemessen.

Zum Vermessen der spezifischen Anisotropie wurde ein Kompensator nach BEREK[4]) der Firma Leitz in Wetzlar gebraucht, unter An-

[1]) 40 % Campher bedeutet: Bei der Herstellung des Celluloids wurden 60 Gewichtteile Nitrocellulose mit 40 Gewichtteilen Campher gemischt. [2]) AMBRONN, loc. cit. [3]) WÄCHTLER, loc. cit. [4]) M. BEREK, Ctrblt. Min. **1913**, 388, 427, 464, 580. Für den Gebrauch des Kompensators verweisen wir auf diese

wendung einer Mikroskopierlampe für monochromatisches Licht (*Na*-Licht) der Firma Carl Zeiss (Jena). Die Dicke des Streifens liess sich mit einem Deckglastaster von Leitz (Wetzlar) sehr genau vermessen. Aus Doppelbrechung und Dicke berechnet sich dann leicht die spezifische Doppelbrechung, d. h. der Unterschied der beiden Hauptbrechungsindizes n_γ und n_α.

Dann wurde der Streifen wiederum eingeklemmt und von neuem ins Wasser von 50° C getaucht; er wurde dann weiter gedehnt, entspannt. Doppelbrechung, Dicke und dauernde Dehnung wurden immer an derselben Stelle von neuem bestimmt. So wurde eine Reihe von Versuchen, alle an der gleichen Stelle des Streifens, durchgeführt.

Zu beachten ist, dass man die ganze Zahl in der Phasendifferenz richtig bestimmt. Wird ein Streifen sukzessiv gedehnt, so fällt das nicht schwer. Bei einem schon fertig gedehnten Streifen oder zur Kontrolle schneidet man aus dem Celluloid einen Keil und bestimmt die Zahl der schwarzen Bänder zwischen gekreuzten Nicols.

Die Dehnung wurde durchgeführt, bis der Streifen riss. Die gefundenen Zahlen wurden als Funktion der dauernden Dehnung graphisch dargestellt[1]). In den Tabellen haben wir die intrapolierten Werte für genau 5, 10, 15% usw. angegeben; es ist ja nur möglich,

Literaturstellen. Prinzip des Kompensators ist bekanntlich, in Substraktionslage die Doppelbrechung des untersuchten Streifens zu kompensieren mit einer drehbaren Kristallplatte, welche je nach dem Drehungswinkel eine verschieden grosse Phasendifferenz hat.

[1]) Gegen das Ende der Kurve — bei etwa 40 bis 50% dauernder Dehnung — zeigten einzelne Kurven (nur die bei kleinem Camphergehalt wiesen diese Komplikation auf, die bei grösserem Camphergehalt auffälligerweise nicht) plötzlich noch eine kurze, mehr steile Steigung; bei noch etwas stärkerer Dehnung rissen die Streifen. Kontrollversuche am Schopper zeigten, dass diese plötzliche Steigung ungefähr an dem Punkte auftritt, wo das „Fliessen" des Materials endet (*B*). Wir haben — ebenso wie WÄCHTLER — nur die Anisotropie im Teil *AB* der Kurve, im Gebiet, wo das Material charakteristisch „fliesst", bestimmen wollen und haben daher in unseren Kurven diese letzte Steigung — die offenbar einer sekundären Komplikation entspricht — nicht gezeichnet. In diesem letzten Teil der Dehnung wird das Material wahrscheinlich zerrissen; oft wird es hier bei der Dehnung milchweiss, während es im Intervall *AB* durchsichtig bleibt (bei 50° C). Übrigens kann man diese Komplikation weitgehend durch sehr langsame Dehnung verhindern.

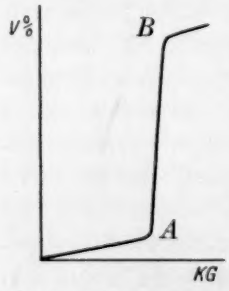

Fig. 2. Dehnung des Celluloids als Funktion der dehnenden Kraft (bei grösserem Camphergehalt).

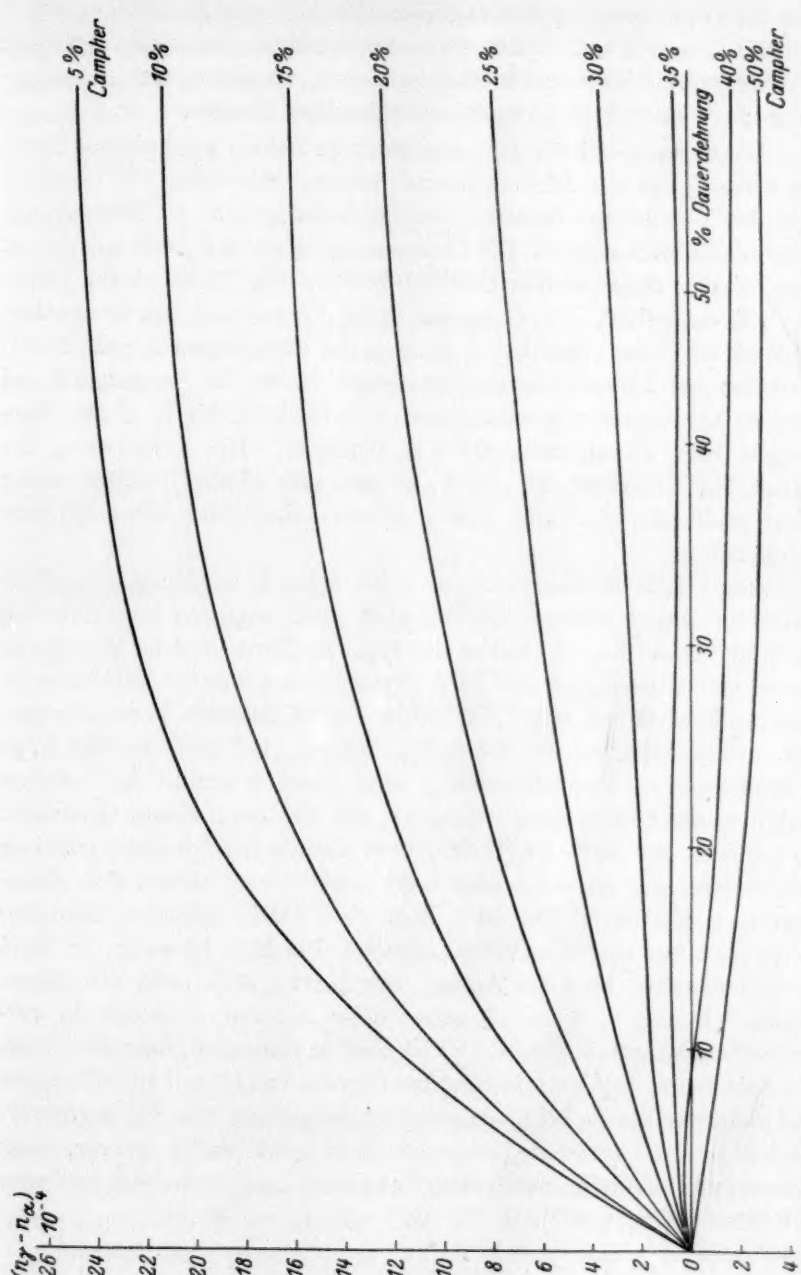

Fig. 3. Verlauf der optischen Anisotropie als Funktion der dauernden Dehnung bei verschiedenem Gehalt an Campher.

eine dauernde Dehnung von ungefähr diesen Werten zu erzielen. Fig. 3 gibt die Kurven für Camphercelluloid in der Zusammenstellung wieder. Es wurden alle Kurven zweimal bestimmt, wir haben nur eine abgebildet; sie stimmten sehr gut untereinander überein.

Die Genauigkeit der hier angegebenen Zahlen wird einmal durch die Genauigkeit der Dickenmessung, andererseits durch die Genauigkeit der Vermessung des Gangunterschiedes mittels des BEREKschen Kompensators bestimmt. Die Dickenmessung war auf 0·005 mm genau, was bei den angewandten Streifen von 0·5 mm Dicke einem Fehler von 1% entspricht. Die Genauigkeit der Vermessung des Gangunterschiedes ist etwas verschieden, je nach der abgelesenen Anzahl Trommelteile; bei kleinen Gangunterschieden bleibt die Genauigkeit bei diesem Kompensator relativ gross. Die Unsicherheit in diesen Messungen wird kaum mehr als 2% betragen. Die Vermessung der dauernden Dehnung ist recht genau; der Fehler beträgt sicher nicht mehr als 1%. Für unsere Zwecke sind diese Genauigkeiten genügend.

Aus Fig. 3 ist ersichtlich, dass bei 5 bis 30% Campher positive Doppelbrechung vorliegt, die mit dem Dehnungsgrad kontinuierlich ansteigt. Diese Kurven haben die typische Form, welche WÄCHTLER zuerst bei Nitrocellulose und bei Acetylcellulose als normale Sättigungskurven beschrieben hat. Nur fehlte, trotz genauer Vermessungen, bei unseren Streifen der S-förmige Anfang. Bei 35% besteht zwar überall positive Doppelbrechung, aber dieselbe nimmt bei weiterer Dehnung der Grösse nach wieder ab, um sich dann einem Grenzwert zu nähern. Bei 40% fängt die Kurve zwar mit schwacher positiver Doppelbrechung an, wird aber bald negativ und nähert sich einem negativen Endwert. Bei 50% liegt eine Sättigungskurve normaler Form vor; nur sind alle Werte negativ. Bei 45% ist zwar der Wert überall negativ, aber im Anfang der Kurve liegt noch ein Biegepunkt. Fig. 4, 5, 6 und 7 geben diese Kurven nochmals in vergrössertem Massstab wieder. Es ist aber zu bemerken, dass die Grösse der Anisotropie bei den interessanten Kurven von 35 und 40% Campher viel kleiner ist als die bei niedrigem Camphergehalt, was Fig. 3 gut verdeutlicht. Aus unseren Untersuchungen geht weiter hervor, dass WÄCHTLERS Celluloid „mit hohem Camphergehalt" etwa 40% Campher enthalten haben wird[1]).

[1]) Wenn diese Nitrocellulose gleich viel Stickstoff enthalten hat.

Wo in allen Kurven die Anisotropie sich einem Grenzwerte nähert, scheint es uns wichtig, diesen Wert — wo nötig durch Extrapolation — zu bestimmen und diese Grenzwerte als Funktion des Camphergehaltes darzustellen. Denn in Übereinstimmung mit AMBRONN und WÄCHTLER nehmen wir an, dass dieser Grenzwert annäherungsweise die Eigendoppelbrechung der Micelle darstellt, welche bei der Grenzdehnung parallel gelagert sind. Die Änderung der Zusammensetzung der Micelle muss sich also in der Änderung der Grenzdehnung

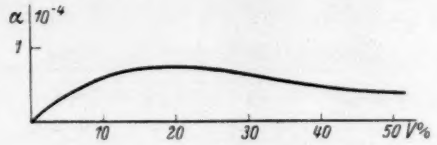

Fig. 4. 35 % Campher.

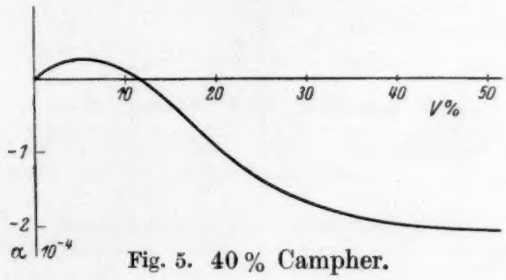

Fig. 5. 40 % Campher.

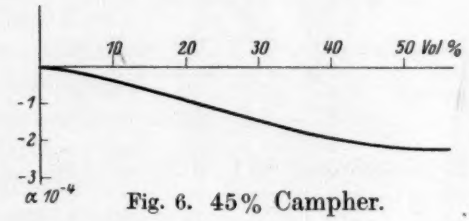

Fig. 6. 45 % Campher.

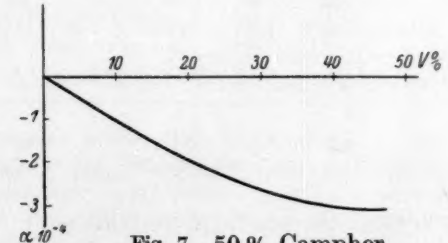

Fig. 7. 50 % Campher.

Tabelle 1. Anisotropie von Camphercelluloid als Funktion der Dauerdehnung.

5% Campher, 95% Nitrocellulose.

Dauerdehnung in Prozenten:	5	10	15	20	30	40	50
$(n_\gamma - n_\alpha)\,10^{-4}$	+6·8	+12·0	+16·1	+19·2	+22·5	+23·9	+24·5

10% Campher, 90% Nitrocellulose.

Dauerdehnung in Prozenten:	5	10	15	20	30	40
$(n_\gamma - n_\alpha)\,10^{-4}$	+6·0	+10·2	+13·5	+15·8	+19·0	+20·6

15% Campher, 85% Nitrocellulose.

Dauerdehnung in Prozenten:	5	10	15	20	30	40
$(n_\gamma - n_\alpha)\,10^{-4}$	+4·1	+7·5	+10·0	+11·6	+14·0	+15·5

20% Campher, 80% Nitrocellulose.

Dauerdehnung in Prozenten:	5	10	15	20	30	40	50
$(n_\gamma - n_\alpha)\,10^{-4}$	+3·0	+4·7	+6·2	+7·6	+9·9	+11·3	+12·4

25% Campher, 75% Nitrocellulose.

Dauerdehnung in Prozenten:	5·0	10	14	20	30	40	52·7
$(n_\gamma - n_\alpha)\,10^{-4}$	+1·7	+2·9	+3·6	+4·7	+6·0	+6·9	+7·8

30% Campher, 70% Nitrocellulose.

Dauerdehnung in Prozenten:	2	7·5	15	25	30	40	50
$(n_\gamma - n_\alpha)\,10^{4}$	+0·8	+1·3	+1·8	+2·2	+2·4	+2·8	+3·3

35% Campher, 65% Nitrocellulose.

Dauerdehnung in Prozenten:	5	10	15	20	25	30	40	50	57
$(n_\gamma - n_\alpha)\,10^{-4}$	+0·51	+0·75	+0·82	+0·80	+0·70	+0·60	+0·55	+0·50	+0·48

40% Campher, 60% Nitrocellulose.

Dauerdehnung in Prozenten:	1·5	3·0	5·0	7·0	10·0	15	20	30	40
$(n_\gamma - n_\alpha)\,10^{-4}$	+0·1	+0·25	+0·25	+0·13	−0·18	−0·45	−0·75	−1·25	−1·61

45% Campher, 55% Nitrocellulose.

Dauerdehnung in Prozenten:	5	10	15	20	30	40
$(n_\gamma - n_\alpha)\,10^{-4}$	0·20	0·41	0·61	0·90	1·45	1·90

50% Campher, 50% Nitrocellulose.

Dauerdehnung in Prozenten:	5	10	15	20	30	40	50
$(n_\gamma - n_\alpha)\,10^{-4}$	−0·55	−1·10	−1·60	−2·10	−2·65	−2·90	−3·05

ausdrücken. Die Stäbchendoppelbrechung darf nämlich im besonderen Falle des Camphercelluloids vernachlässigt werden, weil beide Substanzen annähernd den gleichen Brechungsindex haben [n_a 1·48, bzw. 1·49 bis 1·50][1])!

Tabelle 2. Grenzwert der Anisotropie bei der Dehnung von Camphercelluloid[2]).

Camphergehalt in Prozenten	Doppelbrechung $(n_\gamma - n_\alpha)\,10^{-4}$	Camphergehalt in Prozenten	Doppelbrechung $(n_\gamma - n_\alpha)\,10^{-4}$
0	— + 30·0[3])	30	+ 3·6 / + 3·4 } + 3·5
5	+ 24·8 / + 25·4 } + 25·1	35	+ 0·5 / + 0·6 } + 0·5
10	+ 22·5 / + 21·8 } + 22·1	40	− 2·0 / − 1·8 } − 1·9
15	+ 16·0 / + 15·9 } + 15·9	45	− 2·3 / − 2·4 } − 2·3
20	+ 12·6 / + 13·0 } + 12·8	50	− 3·1 / − 3·0 } − 3·0
25	+ 8·0 / + 7·8 } + 7·9		

Fig. 8 bringt die graphische Darstellung dieser Zahlen; diese Kurve kann man (innerhalb der Grenzen der Genauigkeit der Versuche) zeichnen als aus zwei nahezu geraden Stücken bestehend, welche sich unter einem Winkel kreuzen. Vielleicht müsste man die Kurve eher als eine ein-

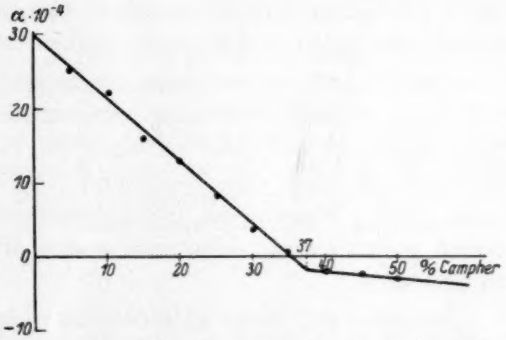

Fig. 8. Grenzdehnungsdiagramm des Celluloids bei Anwendung von Campher als Gelatiniermittel.

[1]) M. Wächtler, Kollch. Beih. **20**, 200. 1925. [2]) Die beiden angegebenen Werte sind jeder aus der Dehnung eines eigenen Streifens hergeleitet worden; sie stimmen, wie man sieht, gut überein. [3]) Als Grenzwert eines Celluloids ohne Gelatiniermittel wurde $30{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$ gefunden (hergestellt mit Alkohol—Benzol—Aceton āā). Die früher erwähnte (Fussnote 1 S. 374) erwähnte Komplikation bei kleinem Camphergehalt trat hier besonders störend auf, weshalb wir diesen Wert nur unter etwas Vorbehalt anführen. Die besten Zahlen bekamen wir hier, indem wir nicht einen Streifen graduell dehnten, sondern mehrere Streifen je zu einer verschiedenen Länge. Die Dehnung des einzelnen Streifens bei nahezu 50% Dehnung wurde besonders langsam ausgeführt (2 Stunden bei jedem Streifen). Auch bei entcampherten Streifen kommt man zu nahezu dem gleichen Werte der Grenzdehnung.

zige kontinuierliche zeichnen, aus zwei nahezu geraden Teilen bestehend, die mit einem scharfen Knick ineinander übergehen (wie z. B. bei einer exponentiellen Kurve). Diese Form der Kurve ist vorläufig nicht das Wesentlichste. Das Wesentliche scheint uns in der Tatsache gelegen zu sein, dass die Eigendoppelbrechung der Nitrocellulose zuerst nahezu geradlinig abnimmt mit der Menge zugefügten Camphers; bis bei einem ziemlich scharf bestimmten Prozentgehalt ($\pm$ 37%) ein „Sättigungszustand" auftritt, so dass weitere Erhöhung des Camphergehalts die Doppelbrechung nur noch wenig abnehmen lässt. Es liegt die Hypothese nahe, dass das bei etwas höherem Gehalt als 37% alle Nitrocellulosemicelle in Micelle einer Campher-Nitrocelluloseverbindung übergegangen sind.

Der Schnittpunkt der beiden Kurventeile entspricht einem besonderen Punkt in der Zusammensetzung des Celluloids. Diese Zusammensetzung ist, wie gesagt, ungefähr 37% Campher — also nahezu ein Campher auf ein Dinitrocellulose — was an das Bestehen einer Doppelverbindung zwischen Campher und Nitrocellulose in stöchiometrischen Verhältnissen denken lässt.

Auffällig ist weiter, dass die eigentümlichen Dehnungskurven, bei denen die Doppelbrechung zuerst zunimmt, um bei weiterer Dehnung wiederum abzunehmen, eben bei einem Gelatiniermittelgehalt auftreten, welcher dem des Schnittpunktes der beiden Kurvenäste nahe liegt. Wir fanden ja: Schnittpunkt 37%; Doppelbrechung zuerst positiv, dann schwächer positiv 35%; zuerst positiv, dann negativ 40%.

Es lassen sich obige Tatsachen zu einem geschlossenen Bilde vereinigen unter Annahme der Bildung einer Additionsverbindung zwischen Campher und Nitrocellulose, aber unter Beibehaltung des Grundgedankens der Hypothese Ambronn und Wächtlers: Das Celluloid ist aufgebaut aus wenigstens zwei Arten länglicher Micelle mit Eigendoppelbrechung, die sich verschieden schnell orientieren bei der Dehnung. Diese zwei Arten längliche Teilchen sind dann Nitrocellulosemicelle und Micelle der Doppelverbindung[1]); einige Micelle von unveränderter Nitrocellulose würden dann die schwache positive Doppelbrechung im Anfang der Dehnungskurve bei 40% Campher

[1]) Ob Grund ist mehr als eine Verbindung zwischen Campher und Nitrocellulose anzunehmen, werden uns die Röntgenversuche lehren müssen.

geben[1]). Die Micelle der Nitrocellulose sind positiv, die der Doppelverbindung wären aber negativ doppelbrechend (in bezug auf die Längsachse der Micelle). Die Micelle der Doppelverbindung wären diejenige, die sich langsamer orientieren bei der Dehnung[2]).

Diese Auffassung kann nur als gesichert gelten, wenn auch die Röntgenspektrogramme der gedehnten Streifen gut mit dieser Vorstellung übereinstimmen. Wir werden in einem zweiten Teile dieser Abhandlung zeigen, dass das tatsächlich der Fall ist. Ob eine Parallelorientierung auch von Camphermicelle angenommen werden muss, wird die Röntgenuntersuchung versuchen festzustellen.

Aber abgesehen davon ist noch zu schliessen, dass die Kurve, welche die Abhängigkeit des Grenzwertes der Anisotropie vom Gehalt an Gelatiniermittel ergiebt, charakteristisch ist für die Wirkung des Gelatiniermittels. Solche Kurven könnten daher vielleicht bei der Vergleichung der Wirkung der einzelnen Gelatiniermittel eine wichtige Rolle spielen. Wir wollen eine solche Kurve das Grenzdehnungsdiagramm bei Anwendung des betreffenden Gelatiniermittels nennen.

---

[1]) Es sei denn, dass durch die Dehnung eine kleine Menge Nitrocellulosemicelle regeneriert wird aus Micellen der Doppelverbindung. Auch könnte der anfängliche positive Wert bei 40% mit einer schwachen Stäbchendoppelbrechung zusammenhängen. [2]) Dass die Micelle der Doppelverbindung sich langsamer orientieren bei der Dehnung, könnte damit zusammenhängen, dass der Campher senkrecht zur Längsachse der Micelle (der Faserrichtung) unter Dickezunahme derselben eingelagert wird in die Nitrocellulosemicelle. Dicke kurze Stäbchen könnten sich langsamer orientieren als schmale kurze Stäbchen.

Über die Absorption des Silberions im kurzwelligen Ultraviolett.

Von

F. Volbert.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 18. 6. 30.)

Das Silberion, gemessen am Silberperchlorat, besitzt im kurzwelligen Ultraviolett drei Gebiete selektiver Absorption bei $\lambda = 2240$, 2105 und 1930. Das erste Band verschwindet im Silberammoniakkomplex.

Absorptionsmessungen an im Ultraviolett absorbierenden, also in engerem Sinne farblosen Salzen, sind in ziemlich grosser Zahl durchgeführt worden[1]). Weitergehende Schlüsse auf den Zustand der Elektrolyte in der Lösung lassen sich aus diesen Messungen aber nur unter zwei Voraussetzungen ziehen. Einmal muss die charakteristische Selektivabsorption sowohl nach Zahl und Lage der Banden als auch nach Grösse der Extinktion erfasst werden, denn geringe Verschiebungen der kontinuierlichen Absorption sind häufig nur durch eine unwesentliche Änderung in der Breite der Banden bedingt; es kann sogar der Fall eintreten, dass einer Verschiebung der kontinuierlichen Absorption nach kurzen Wellen eine Verschiebung des Maximums, unter Verschmälerung der Bande, nach langen Wellen entspricht, so dass eine nicht über ein ausreichend grosses Wellenlängengebiet durchgeführte Untersuchung zu ganz falschen Schlussfolgerungen führen kann. Andererseits muss als Grundlage für die Auswertung der Kurven die Absorption der Ionen bekannt sein, da die Abweichungen von der Additivität der Ionenabsorptionen in erster Annäherung als Mass für die chemischen oder physikalischen Vorgänge in der Lösung angesehen werden können, wenn Konzentration, Lösungsmittel, oder bei gleichem Kation das Anion bzw. bei gleichem Anion das Kation geändert wird. Für eine grössere Zahl von Anionen, die im Gebiet bis etwa $\lambda = 2000$ Å absorbieren, ist die Ionenabsorption durch Messungen an hinreichend verdünnten Lösungen der Alkalisalze ermittelt, die sich für diesen Zweck besonders eignen, da die Alkaliionen in diesem

[1]) Eine Zusammenstellung der wichtigsten Arbeiten siehe bei H. Ley, Handb. d. Physik **21**, 57. 1929. An neueren Arbeiten: J. v. Kockas, Z. Physik **59**, 274. 1930. S. Kato, Sci. Pap. Inst. Physic. Chem. Res. Tokio **12**, 230. 1930.

Gebiet völlig durchlässig sind. Zur Festlegung der Absorption der Kationen kommen in erster Linie die Perchlorate in Betracht, da diese in Lösung das normalste Verhalten zeigen, d. h. die Neigung des Perchlorations zur Komplexbildung ist äusserst gering, ebenso, wegen seines homöopolaren Baues, seine Deformierbarkeit[1]). Die Eigenabsorption ist bei geringen Konzentrationen zu vernachlässigen.

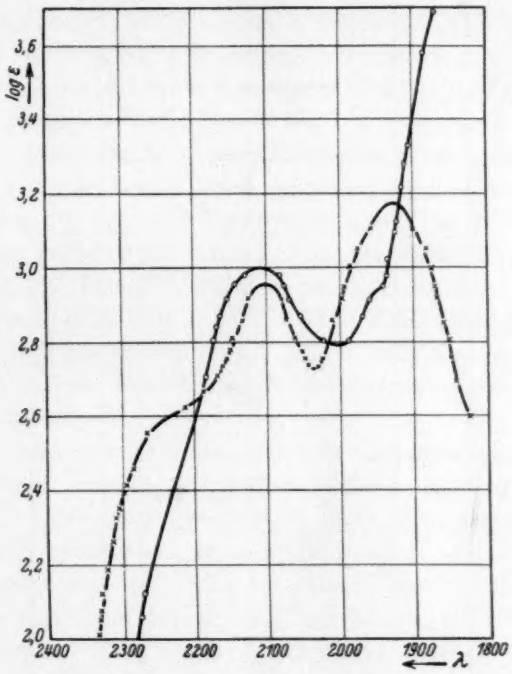

Fig. 1.
—×—×—×— $AgClO_4$, $c = 0{\cdot}1211$. —○—○—○— $[Ag(NH_3)_2]ClO_4$, $c = 0{\cdot}09688$.

In vorliegender Untersuchung, die an eine frühere Arbeit[2]) anknüpft, wird damit begonnen, eine Reihe von Kationen von den angegebenen Gesichtspunkten aus zu untersuchen, zumal ein zur Verfügung stehender Vakuumspektrograph es ermöglicht, die Messungen bis zur Grenze der Durchlässigkeit des Wassers, etwa 1770 Å auszudehnen. Die beim Silberperchlorat, dessen Absorption bereits vor längerer Zeit unter anderen Gesichtspunkten gemessen wurde, er-

[1]) H. Ley, Z. anorg. Ch. **173**, 287. 1928. [2]) H. Ley, loc. cit.

haltenen Resultate sollen hier kurz mitgeteilt werden; im Anschlusse daran zur Ergänzung früherer Angaben[1]) Messungen an Silbernitrat und am Silberammoniakkomplex.

Silberperchlorat besitzt zwei Gebiete deutlich ausgeprägter Selektivabsorption (siehe Fig. 1). Das erste, schwächere Maximum bei

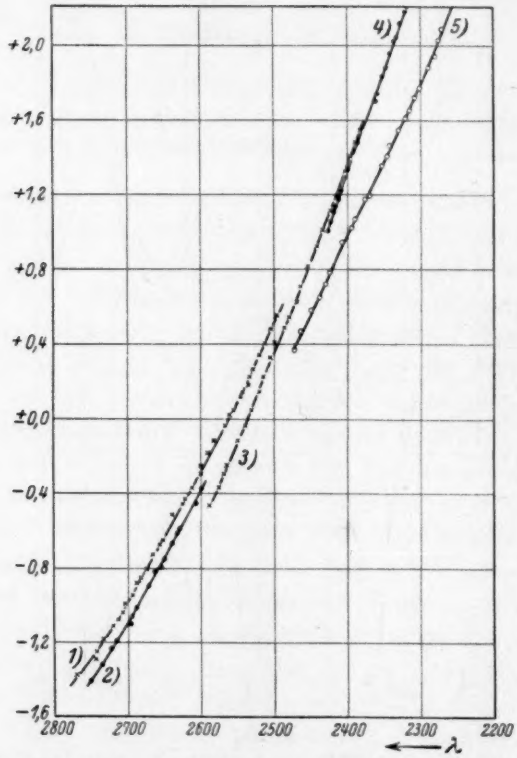

Fig. 2. $AgClO_4$ in H_2O; 1. $c = 1{\cdot}097$; 2. $c = 0{\cdot}947$; 3. $c = 0{\cdot}1097$; 4. $c = 0{\cdot}01097$; 5. $[Ag(NH_3)_2]ClO_4$, $c = 0{\cdot}09688$.

$\lambda = 2105$, $\log \varepsilon = 2{\cdot}95$ ist bereits von Fromherz[2]) beobachtet worden, der in guter Übereinstimmung mit obigen Zahlen $\lambda = 2105$, $\log \varepsilon = 2{\cdot}952$ angibt. Die Kurve geht dann durch ein Minimum bei 2038, $\log \varepsilon = 2{\cdot}73$ in ein zweites, viel stärkeres Maximum über bei 1930, $\log \varepsilon = 3{\cdot}18$. Ausserdem zeigt sich vor dem ersten Band eine

[1]) H. Ley und F. Volbert, Z. wiss. Phot. **23**, 41. 1924. [2]) H. Fromherz und W. Menschick, Z. physikal. Ch. (B) **3**, 1. 1929.

deutliche Einbuchtung, die sich auch bei FROMHERZ findet, bei $\lambda = 2240$, und die sicher als weiteres Band zu deuten ist. Nach Abschluss dieser Arbeit erschien eine Arbeit von KATO[1]), der beim Silberfluorid drei Maxima bei $\lambda = 2255$, 2090 und 1990 angibt. Auf den Versuch von KATO, diese Banden bestimmten Elektronenübergängen zuzuordnen, soll weiter unten näher eingegangen werden.

Die Prüfung des BEERschen Gesetzes konnte beim Silberperchlorat nur im ansteigenden Ast der Kurve durchgeführt werden (siehe Fig. 2) und ergab eine zwar geringe, aber doch deutliche Differenz zwischen der 1·0 und der 0·1 molaren Lösung, in dem Sinne, dass die konzentriertere Lösung etwas stärker absorbiert. Da aber die Neigung der Kurve bei der konzentrierteren Lösung eine stärkere ist, die beiden Kurven laufen nach kürzeren Wellen ineinander über, scheint es sich nur um eine Verbreiterung der Bande zu handeln, die wohl auf eine grössere Dämpfung beim Absorptionsmechanismus zurückzuführen ist. Eine Änderung in der Lage der Maxima war bei den Konzentrationen 0·02, 0·01 und 0·005 nicht mit Sicherheit festzustellen. Die Absorption des Silbersulfates ist bei den Konzentrationen 0·02 und 0·01 normal im Gebiete der Selektivabsorption mit der des Perchlorates identisch.

Im Anschluss an die Messung des Perchlorates wurden Messungen am Silbernitrat, das bereits früher flüchtig untersucht war, exakt durchgeführt. Der damalige Befund, dass die Lösungen des Silbernitrates starke Abweichungen vom BEERschen Gesetz zeigen, wurde in Übereinstimmung mit den qualitativen Angaben SCHAEFERS[2]) bestätigt. Das Maximum liegt in der 1 mol. Lösung bei 3030, $\log \varepsilon = 1{\cdot}02$, das Minimum bei 2740, $\log \varepsilon = 0{\cdot}52$; die entsprechenden Werte für die 0·1 mol. Lösung sind: 3020, $\log \varepsilon = 0{\cdot}91$ bzw. 2650, $\log \varepsilon = 0{\cdot}28$. MORTON und RIDING[3]), die eine grosse Zahl von Metallnitraten untersucht haben, finden Gültigkeit des BEERschen Gesetzes unterhalb einer Konzentration von 0·025 Mol. pro Liter, bei dieser Konzentration liegt das Maximum bei 3010, das Minimum bei 2600. Für die molare Lösung geben sie: $\lambda_{max} = 3035$, $\log \varepsilon = 1{\cdot}02$; $\lambda_{min} = 2740$, $\log \varepsilon = 0{\cdot}57$. Qualitativ wurde die Lage dieser beiden Stellen auch bei einer 10 mol. Lösung bestimmt, $\lambda_{max} = 3100$, $\lambda_{min} = 2860$. Da durch eingehende Messungen an verdünnten KNO_3-Lösungen[4]) die Ab-

[1]) S. KATO, loc. cit. [2]) SCHAEFER, Z. Elektrochem. **21**, 190. 1915. [3]) MORTON und RIDING, Pr. Roy. Soc. (A) **113**, 717. 1927. [4]) Literatur siehe H. LEY und F. VOLBERT, Z. physikal. Ch. **130**, 308. 1927.

sorption des Nitrations bekannt ist, lässt sich aus dieser und der am Perchlorat gemessenen Absorption des Ag-Ions unter der Voraussetzung der Additivität der Ionenabsorptionen eine theoretische Kurve für die verdünnte $AgNO_3$-Lösung berechnen. In der Gegend des Maximums ist die Absorption des Silberions noch so gering, dass sie die Absorption des Nitrations nicht beeinflusst, für das Minimum ergibt sich, dass selbst bei der 0·01 mol. Lösung die beobachtete Extinktion grösser ist, als der Summe der Ionenabsorptionen entspricht. Es ist also die Angabe VON HALBANS[1]), dass wir Übereinstimmung zwischen der Absorption des Silbernitrates und der des Kaliumnitrates gefunden

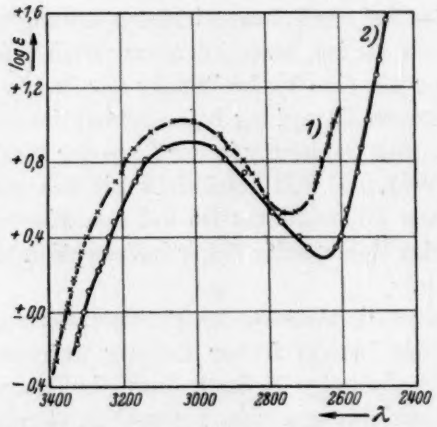

Fig. 3. $AgNO_3$ in H_2O; 1. $c = 1{\cdot}116$; 2. $c = 0{\cdot}1116$.

hätten, so zu verstehen, dass nur die Maxima bei beiden Stoffen identisch sind, beim Minimum machen sich Unterschiede bemerkbar. Für die anschliessende kontinuierliche Absorption lassen sich keine Angaben machen, weil bei dem steilen Verlauf dieses Teiles der Kurve die verwendete photographisch-photometrische Methode die Bestimmung der Extinktion nicht mit ausreichender Genauigkeit gestattet. Inwieweit die beobachteten starken Abweichungen vom BEERschen Gesetz durch Ionendeformation oder durch Bildung stärker absorbierender Bestandteile, etwa assoziierter Ionenpaare im Sinne BJERRUMS bedingt sind, lässt sich an Hand der Kurven nicht entscheiden.

Um über das Verhalten des nur durch einen Knick in der Kurve angedeuteten ersten Bandes bei Änderung der Bedingungen näheres

[1]) V. HALBAN, Z. wiss. Phot. **25**, 138. 1928.

zu erfahren, wurde der $[Ag(NH_3)_2]^{\cdot}$-Komplex gemessen. Es ergab sich die auffallende Tatsache, dass dieses Band hier völlig verschwindet (siehe Fig. 1). Der ansteigende Ast der Kurve ist im Ammoniakat nach kurzen Wellen verschoben; es handelt sich dabei aber nicht um die Verschiebung eines Bandes nach kurzen Wellen, wie sie bei den Ammoniakaten des *Cu*, *Ni*, *Cr* beobachtet wird, sondern das angedeutete Band verschwindet völlig, die Kurve geht stetig in das zweite Maximum über, das an derselben Stelle erhalten bleibt. Erst das dritte Band des Silberions wird durch den Einfluss des komplex gebundenen Ammoniaks stark verändert, es ist nur als schwacher, aber deutlicher Knick in der Kurve zu erkennen.

Die Lösungen wurden in der Weise hergestellt, dass eine annähernd der gewünschten Molarität entsprechende Menge des Perchlorates eingewogen wurde. Die genaue Gehaltsbestimmung geschah teils gravimetrisch (Fällung des *Ag* als *AgCl*), teils durch elektrometrische Titration. Bei den Lösungen des Ammoniakates wurde eine Lösung von Silberperchlorat von bekanntem Gehalt mit einem bekannten Überschuss an Ammoniak versetzt. Der Überschuss wurde so gross gewählt, dass die Konzentration an freien *Ag*-Ionen unter einem Promille blieb, wie aus der Zerfallskonstanten des Komplexes[1]) $K = \frac{[Ag][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2]} = 6{\cdot}25 \cdot 10^{-8}$ errechnet wurde. Es wurde z. B. eine Lösung benutzt, die 0·09688 Mole $Ag^{\cdot}$ und 0·272 Mole NH_3 enthielt. Setzt man die Komplexkonzentration gleich x, die Konzentration an *Ag* gleich a, die an NH_3 gleich b, so lassen sich aus der Formel $\frac{(a-x)(b-x)^2}{x} = K$ durch Einsetzen von passenden Werten von x Werte für K errechnen, die in der Nähe des Wertes von $6{\cdot}25 \cdot 10^{-8}$ liegen. Trägt man dann graphisch die so erhaltenen K-Werte in Abhängigkeit von x auf, so erhält man durch Interpolation den dem Wert $6{\cdot}25 \cdot 10^{-8}$ entsprechenden Wert von x und damit den Gehalt an freiem NH_3, der in obigem Beispiel 0·0783 Mole beträgt. Eine Lösung von entsprechendem Gehalt an NH_3 wurde als Vergleichslösung benutzt.

Wie bereits oben erwähnt, hat KATO beim Silberfluorid drei Banden gemessen, die er dem Silberion zuschreibt. Diese Absorption will er bestimmten Quantensprüngen zuordnen, die aus dem Funken-

[1]) H. EULER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 1854. 1903.

spektrum des Silbers bekannt sind. Nach SHENSTONE[1]) sind die Termdifferenzen $^3P_2$—$^3P_1$ und $^3P_1$—$^3P_0$ gleich 3449 und 2515 cm^{-1}. Da die Differenz der drei von KATO gefundenen Maxima, ausgedrückt in Wellenzahlen, gleich 3501 und 2404 cm^{-1} hiermit in guter Übereinstimmung ist, folgert KATO, dass die Absorption des Silberions nicht dem niedrigsten (einem *D*-Term) entspricht, sondern dem nächst höheren.

Nun ist, wie wohl sicher anzunehmen, das Absorptionsspektrum des Silberfluorids nicht identisch mit dem des Silberions, vielmehr sollten aus den früher erwähnten Gründen die bei der Perchloratlösung gefundenen Banden der Absorption des Ions entsprechen. Berechnet man aber aus den in dieser Arbeit gegebenen Lagen der Banden die Differenzen, ausgedrückt in Wellenzahlen, so fällt die Übereinstimmung fort, wie folgende kleine Tabelle zeigt:

Lage der Banden in cm^{-1}		Differenz		Termdifferenz
nach KATO	nach VOLBERT	nach KATO	nach VOLBERT	
44346	44643	3501	2863	3449
47847	47506	2404	4307	2515
50251	51813			

Möglicherweise ergibt die Berücksichtigung anderer aus der Analyse des Funkenspektrums bekannter Terme eine bessere Übereinstimmung.

Zusammenfassung.

1. Silberperchlorat zeigt im kurzwelligen Ultraviolett drei Stellen selektiver Absorption, bei $\lambda = 2240$, 2105 und 1930.

2. Beim Silberperchlorat ist in grösseren Konzentrationen das BEERsche Gesetz im ansteigenden Ast der Kurve ungültig.

3. Die Ungültigkeit des BEERschen Gesetzes für Silbernitratlösungen von der Konzentration 1·0 und 0·1 mol. wird erneut bestätigt.

4. Im Silberammoniakkomplex verschwindet das erste Band des Silberions, das dritte wird durch die Eigenabsorption des Ammoniaks fast völlig verdeckt.

[1]) A. SHENSTONE, Physic. Rev. **31**, 317. 1928.

Münster, Chemisches Institut der Universität.

Über die Abhängigkeit des osmotischen Koeffizienten vom chemischen Bau der Ionen. II[1]).

Über eine thermoelektrische Anordnung zu Gefrierpunktsmessungen an verdünnten Elektrolytlösungen.

Von

L. Ebert und Jörn Lange.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 29. 6. 30.)

Für die Messung der Gefrierpunktserniedrigung verdünnter Salzlösungen (bis etwa $c = 5 \cdot 10^{-3}$) wird eine kryoskopische Präzisionsanordnung beschrieben, worin die Temperaturdifferenz thermoelektrisch, die Salzkonzentration konduktometrisch ermittelt wird. Eichmessungen an *NaCl*-Lösungen von $c = 0{\cdot}005$ bis $0{\cdot}07$ werden als Beispiele mitgeteilt.

Durch die Ergebnisse der I. Mitteilung ist experimentell sichergestellt, dass zum theoretischen Verständnis des thermodynamischen Verhaltens von Salzlösungen eine wesentliche Erweiterung des Versuchsmaterials[2]) notwendig ist. Besonderes Interesse bieten Gefrierpunktsmessungen, vor allem an verdünnten Lösungen, d. h. im Konzentrationsgebiet von $\nu = 0{\cdot}1$ bis $\nu = 0{\cdot}001$. Wie aus den bisherigen Messungen hervorgeht, zeigen gewisse Salze der Klasse $NR_4.Hlg$ bei gleichem einfachen Valenztyp bereits in mässig konzentrierten Lösungen ausserordentlich grosse Verschiedenheiten in ihrem osmotischen Verhalten. Um selbst in diesen extremen Fällen im Konzentrationsbereich $10^{-1} > \nu > 10^{-2}$ noch Unterschiede zwischen den einzelnen Salzen sicher feststellen zu können[3]), braucht man, wie die später zu gebende Fehlerdiskussion (auf S. 404) zeigt, eine Messanordnung, die, abgesehen von einer auf 0·1% sicheren Konzentrationsangabe, auf etwa 10^{-5} Grad reproduzierbare Temperaturmessungen ermöglicht.

Es fehlt nicht an Vorgängern auf diesem Gebiet der Messtechnik[4]). Über das, was bisher erreicht worden ist, sei ein Überblick in Tabelle 1 gegeben.

---

[1]) I. Mitteilung: L. Ebert und Jörn Lange, Z. physikal. Ch. **139**, 584. 1928. [2]) Siehe loc. cit., S. 595, 596. [3]) Vgl. Fig. 2, loc. cit., S. 593. [4]) In die Tabelle muss noch die Anordnung von Abel, Redlich und Lengyel (Z. physikal. Ch. **132**, 189. 1928) aufgenommen werden, deren Thermoelement dem Adamsschen weitgehend ähnelt. Es wird mit Luft gerührt und daher mit luftgesättigten Lösungen gearbeitet. Analyse geschieht chemisch durch Entnahme von Proben.

Tabelle 1.

Autor	Gefrierapparat	Thermometer			
		Bauart	N[1]	Volt/° C $\cdot 10^{-6}$	W_i
Hausrath[2] 1902	Unterkühlungsmethode 2 Gefriergefässe, Hubrührung	*Fe* — Konst. 0·5 mm 0·1 mm einzeln montiert *Hg*-Kontakt	20	1000	etw. 100
Richards[3] 1903	Gleichgewichtsmethode Ein isoliertes Gefäss	Beckmann, vorher tagelang gekühlt, daher grössere Konstanz des Nullpunkts			
Jahn[4] 1907	Vgl. Hausrath[2] Erhebliche Eisabscheidung	*Ag* — Konst. zusammen montiert Hartmann & Braun	100		?
Adams[5] 1915	Gleichgewichtsmethode 2 Dewarbecher im gemeinsamen Eisthermostaten. Hubrührung	*Cu* — Konst. 0·15 mm 0·25 mm	50	2000	etw. 300
Hovorka und Rodebush[6] 1925	Gleichgewichtsmethode Sorgfältige Vorkühlung der Versuchslösung	*Cu* — Konst. 0·15 mm 0·25 mm	14	545	etw. 100
Randall und Vanselow[7] 1924—1927	Gleichgewichtsmethode Schraubenrührung	*Cu* — Konst. 0·15 mm 0·25 mm	50	2000	300
Diese Arbeit	Gleichgewichtsmethode Flügelrührung, eingebaute Drehstrommotoren	*Cu* — Konst. 0·5 mm 1·0 mm	30	1200	12

Für die Temperaturmessung kommen in diesem Gebiet nur noch elektrische Methoden in Frage, da die Anwendung des Quecksilberthermometers bei 10^{-3} Grad praktisch ihr Ende findet[8]).

Für die Konzentrationsbestimmung werden die chemischen Methoden zu unhandlich und auch zu ungenau. Überdies ist eine Konzentrationsbestimmung vorzuziehen, bei der eine Entfernung der Lösung unnötig ist und die daher gleichzeitig mit der Temperaturmessung vorgenommen werden kann. Daher kommt auch hierfür in erster Linie eine elektrische Methode in Frage, die Leitfähigkeits-

[1]) N = Anzahl Lötstellen. [2]) Hausrath, Ann. Physik **9**, 522. [3]) Richards, Z. physikal. Ch. **44**, 563. [4]) Jahn, Z. physikal. Ch. **59**, 31. [5]) Adams, J. Am. chem. Soc. **37**, 481. [6]) Hovorka und Rodebush, J. Am. chem. Soc. **47**, 1614. [7]) Randall und Vanselow, J. Am. chem. Soc. **49**, 647. [8]) Mit Erfolg haben Schreiner und Frivold (Z. physikal. Ch. **124**, 3. 1926) ein *Hg*-Thermometer mit $^1/_{1000}$° Teilung benutzt. Siehe auch E. Lange und K. P. Mišščenko, Z. physikal. Ch. (A) **148**, 162ff. 1930.

Tabelle 1.

Galvanometer	Kompensations-Apparat	Δt[1]	Störstrom[2]	Analysenmethode
d'Arsonval $W_i = 5\ \Omega$ Empf. $1.5 \cdot 10^{-8}\ A$	Eigene Schaltung	$9 \cdot 10^{-5}$	$7.6 \cdot 10^{-4}$	Synthetisch. — Berechnung des gebildeten Eises
		10^{-3}		Chemische Analyse
d'Arsonval	Siemens & Halske	$5 \cdot 10^{-5}$	?	Nachträgliche Leitfähigkeitsmessung
Weston Empf. $10^{-7}\ V$	White[3]	$5 \cdot 10^{-5}$	$2.5 \cdot 10^{-4}$	Nachträglich interferometrisch
Weston	White[3]	$2 \cdot 10^{-5}$	?	Synthetisch, Lösung wird bis zur Konstanz der Konzentration erneuert
Weston (?)	White[3]	$2 \cdot 10^{-6}$ (?)	$2.5 \cdot 10^{-5}$	Gleichzeitige Leitfähigkeitsmessung
Zernicke Empf. $1 \cdot 10^{-8}\ V$	Diesselhorst[4]	$1 \cdot 10^{-5}$	10^{-3}	Gleichzeitige Leitfähigkeitsmessung

messung. Es muss bei einer solchen Versuchsanordnung grundsätzlich zwischen zwei Teilen unterschieden werden:

1. Dem Apparat, in dem sich Lösung, Thermoelemente und Leitfähigkeitsgefässe befinden.

2. Der auch räumlich getrennten elektrischen Anordnung zur Messung der Thermospannung sowie der Leitfähigkeit der Lösung.

1. Der Apparat.

Von ihm muss zunächst verlangt werden, dass er genügende Reproduzierbarkeit der Erscheinungen gewährleistet, die innerhalb der Fehlergrenze liegt, und zweitens, dass die unvermeidlichen Blindeffekte (z. B. Rührwärme usw.) die Fehlergrenzen grössenordnungsmässig nicht übersteigen.

---

[1]) Δt = Kleinste noch bemerkbare Temperaturdifferenz. [2]) Störstrom: Der Effekt ist auf Temperaturgrade umgerechnet. [3]) White, Z. Instr. **34**, 79. [4]) Diesselhorst, Z. Instr. **28**, 1.

Die leistungsfähigste Anordnung schien in dem Apparat von RANDALL und VANSELOW[1]) gegeben zu sein. Er beruht auf einer Differentialmethode bezüglich der Temperatur- und Leitfähigkeitsmessung. Er wurde deshalb mit geringfügigen Änderungen nachgebaut. Er sei an Hand der Fig. 1 beschrieben.

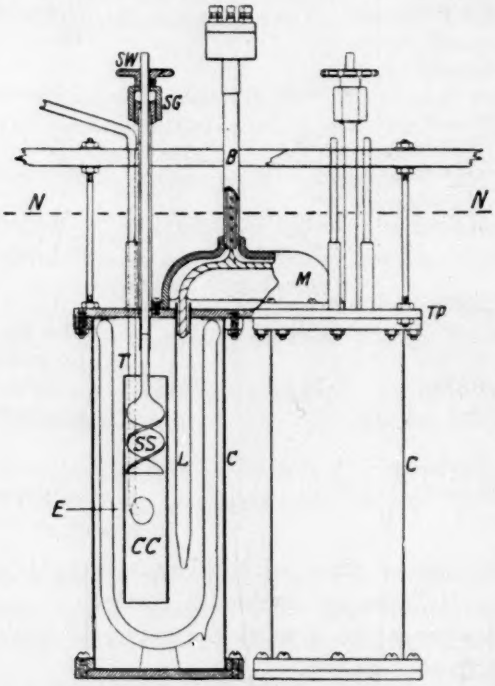

Fig. 1. Apparatur von RANDALL und VANSELOW zur Messung kleiner Gefrierpunktsdepressionen.

In den Metallzylindern *C* sind verspiegelte DEWAR-Becher zur Aufnahme der Lösung. Die Zylinder werden gegen die Messingplatte *TP* geschraubt. Achtfach durchbohrte Gummiringe sind als Dichtung vorgesehen. *L* ist die Thermobatterie, bestehend aus 30 Lötstellen. Ihr Mittelstück ist in dem Gehäuse *M* untergebracht. *CC* sind Leitfähigkeitsgefässe, *E* die Elektroden und *SS* sind Schraubenrührer aus Bakelit, die durch die Zahnräder *SW* und eine Kette gekuppelt sind und so gleichmässigen, langsamen Antrieb erhalten. Wegen der De-

[1]) RANDALL und VANSELOW, J. Am. chem. Soc. 46, 2418. 1924.

pression des Gefrierpunkts durch gelöste Luft muss die Apparatur auf 4·7 mm *Hg*, den Dampfdruck des Wasser-Eisgemisches, ausgepumpt werden. Die Rührerachsen werden daher durch die Stopfbuchsen *SG* abgedichtet. Die Zuführungsdrähte der Leitfähigkeitsgefässe gehen durch die Rohre *T*, welch letztere gleichzeitig als Haltevorrichtung für die Gefässe ausgebildet sind. Der ganze Apparat kann bis zu der Linie *N—N* in einen Thermostaten mit Eis und Wasser versenkt werden.

Die Konstruktion des Apparats weist Mängel auf, die nach eingehenden Versuchen ein zuverlässiges Arbeiten auszuschliessen scheinen. Der Hauptfehler liegt in der Konstruktion der Rührer. Gewöhnliche Gleitlager entwickeln bereits eine Wärme, die bei einer so temperaturempfindlichen Anordnung erhebliche Störungen hervorrufen muss. Stopfbuchsen entwickeln, wenn sie fest genug angezogen sind, um vakuumdicht zu schliessen, ein Vielfaches davon. Dazu kommt, dass die Lager durch den Zug der Antriebskette einseitig belastet sind. Durch das Drehmoment infolge des erheblichen Abstands zwischen Antriebsrad und Lager lassen sich selbst bei Stahlachsen Verbiegungen nicht ausschliessen. Dies alles zusammen bewirkt schliesslich eine Reibungswärme, die die zulässigen Grenzen übersteigt. Es liessen sich durch verschieden starkes Anziehen der Stopfbuchsen beliebige scheinbare Temperaturdifferenzen hervorrufen, wenn beide Gefässe mit reinem Eis und Wasser gefüllt waren.

Die Autoren haben in einer späteren Arbeit[1]) die Differenzen der Rührwärmen durch verschiedene Tourenzahlen beider Rührer, also durch Aufgabe der starren Kuppelung, zu beseitigen versucht.

Der zweite Fehler liegt darin, dass die Dichtungen zwischen den Zylindern und Platte *TP* durchaus unzuverlässig sind. Erstens ist eine nur 5 mm dicke Messingplatte vor Durchbiegungen nicht sicher und zweitens kann man von einem achtfach durchbohrten Gummiring keine zuverlässige Vakuumdichtung mehr verlangen.

Aus diesen Gründen erschien eine Neukonstruktion des Apparats erforderlich und wurde der Maschinenfabrik G. Kaerger A. G., Berlin, übertragen.

Das Ergebnis sei an Fig. 2 und 2a erläutert. Die wesentlichsten Veränderungen gegenüber dem Apparat von Randall und Vanselow sind folgende:

---

[1]) Randall und Vanselow, J. Am. chem. Soc. **49**, 647. 1927.

Das Material ist Guss aus Phosphorbronze der Deutschen Werke in Kiel. Die Maasse sind wesentlich verstärkt. Die Platte *A* hat eine Dicke von 18 mm. Um Stopfbuchsen oder Vorrichtungen mit ähnlichen Reibungswiderständen zu vermeiden, wurde Einzelantrieb für jeden Rührer gewählt und die Motoren *B*, die direkt mit der Rührachse gekuppelt sind, mit in das Vakuumgefäss gebaut. Sie sind deshalb in besonderen Motorengehäusen *C* montiert, die durch die Öffnungen *D* mit dem Inhalt der Zylinder *E* in Verbindung stehen.

Gleichstrommotoren mit Bürsten erfordern stets eine gewisse Wartung, die in einem derart abgeschlossenen und beschränkten Raum Schwierigkeiten machen würde, abgesehen von der unvermeidlichen Funkenbildung. Es wurde deshalb, trotz des Mangels an handelsüblichen Modellen kleiner Drehstrommotoren, der Entschluss gefasst, mit Drehstrom-Kurzschlussläufermotoren zu rühren, die sich durch besondere Betriebssicherheit und Sauberkeit auszeichnen. Für die hier verlangten geringen Leistungen war eine Spezialkonstruktion nötig, welche unter Beratung von Herrn Oberingenieur Lund der A. E. G. Motorenfabrik der Firma W. Ücker, Berlin, übertragen wurde.

Die Motoren laufen mit 1400 Touren auf Kugellagern und verbrauchen etwa je 1 Watt. Es wird das verständlich, wenn man das Stromspannungsdiagramm solcher Motoren betrachtet. Wäre die Belastung Null, würde das Diagramm einen ziemlich gleichmässigen und steilen Abfall bis in den Nullpunkt zeigen. Hat die Belastung einen endlichen Wert, so zeigt das Diagramm einen Knick, dem ein bestimmter Wattwert entspricht. Hier wächst die Stromstärke bei fallender Spannung, weil die Tourenzahl abnorm gering ist und damit $\cos \varphi$ abnorm grosse Werte annimmt. Die Lage dieses Knickes und damit sein Wattwert sind eine Funktion der Belastung. Es kommt also für den vorliegenden Fall erstens darauf an, die Leerlaufbelastung, der gegenüber die eigentliche Arbeitsbelastung durch den Rührer praktisch verschwindet, möglichst klein zu machen, und zweitens tatsächlich in dem erwähnten Knick zu arbeiten, d. h. mit der Spannung genügend weit herunterzugehen. Die Motoren sind für eine normale Betriebsspannung von 220 Volt gebaut, laufen aber in dem Apparat mit 15 Volt.

Die Dichtung zwischen Zylinder *E* und Platte *A* besteht auch hier aus dünnen Gummiringen. Für die Verschraubungen sind Überwurfmuttern vorgesehen, die ein bequemes und gleichmässiges Anziehen der Dichtungen gewährleisten. Die Dichtung der Motorgehäuse

besteht ebenfalls aus Gummi; die Verschraubung ist, um Durchbohrungen zu vermeiden, nach aussen verlegt. Bei den übrigen Verschraubungen sind kleine ringförmige Kanäle, z. B. *H* (Fig. 2), vorgesehen, die zur Dichtung mit Picein vergossen werden. Die Rührer *J* sind Messingflügel mit etwa 1% Steigung, und pumpen die Lösung

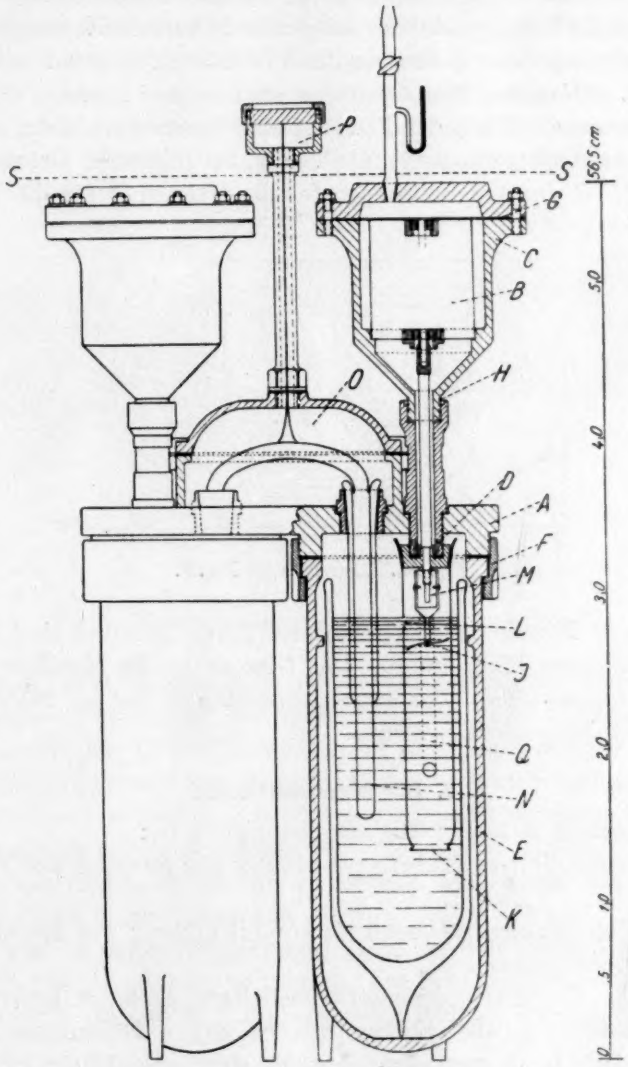

Fig. 2. Apparatur zur Messung kleiner Gefrierpunktsdepressionen.

durch das Platinnetz K und die Löcher L. Sie sind mit der Motorachse durch eine wärmeisolierende Bakelitkuppelung M verbunden. Die Thermoelementgefässe N sind zum Schutz gegen unerwünschte Wärmezufuhr in ihrem oberen Teil als DEWAR-Gefässe ausgebildet. Besonderer Wert wurde auf leichte Auswechselbarkeit aller Teile gelegt. Deshalb sind Leitfähigkeitsgefässe Q, Thermoelemente, sowie alle wesentlichen Zuführungen in eingeschraubte Metallschliffe montiert. Die Leitfähigkeitsgefässe werden in ihren Verschraubungen durch Picein gehalten. Sämtliche Messanschlüsse sind in das Gehäuse O verlegt, dessen unterer Teil mit der Platte A eine Gusseinheit bildet und sind durch den Kopf P herausgeführt. Fig. 2a zeigt den Grundriss der Platte A. R sind die Bohrungen für die Rührer, N für die Thermo-

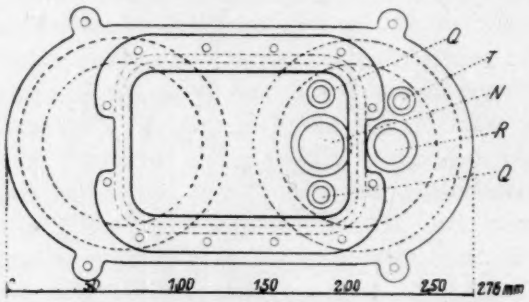

Fig. 2a. Grundriss zu Fig. 2.

elemente, Q für die Leitfähigkeitsanschlüsse. Letztere sind in Glas eingeschmolzene Platindrähte. Das Glas ist in die Metallverschraubungen eingeschliffen. Der ganze Apparat wird bis zur Höhe SS in ein Wasser-Eisgemisch versenkt.

2. Die Messanordnung.

Sie zerfällt in zwei völlig unabhängige Teile:

a) Eine Kompensationsschaltung zur Messung der Thermokraft.

b) Eine Wechselstrombrückenschaltung zur Messung der Elektrolytwiderstände.

Zu a). Von der Kompensationsschaltung muss im Rahmen der Fehlerdiskussion (S. 404) verlangt werden, dass eine Temperaturdifferenz von 10^{-5} Grad noch einen deutlich sichtbaren Effekt gibt. Andererseits kommen für die Konstruktion des Thermoelements aus

praktischen Gründen nur Kupfer und Konstantan in Betracht. Das Paar hat eine Thermokraft von etwa $40 \cdot 10^{-6}$ Volt/Grad C. Da 30 hintereinander geschaltete Lötstellen verwendet wurden, musste also eine Spannungsempfindlichkeit von $30 \cdot 40 \cdot 10^{-6} \cdot 10^{-5} \sim 1 \cdot 10^{-8}$ Volt gefordert werden.

Es ist diese Forderung im wesentlichen eine Galvanometerfrage. Spannungsempfindliche Galvanometer sind niedrigohmig ($W_i \sim = 5$ bis 15 Ω). Daher darf auch der Widerstand der Schaltung nur eine möglichst geringe Grösse haben. Die Konstruktion des Thermoelements wird mindestens ebensosehr eine Frage des inneren Widerstands als der Häufung von Lötstellen. Daher wurden nur 30 Löt-

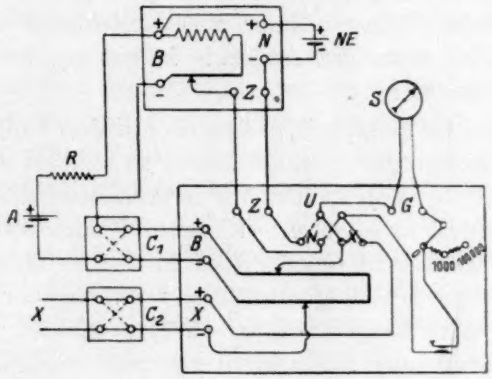

Fig. 3. Kompensationsschaltung nach DIESSELHORST.

stellen aus 1 mm starkem Konstantan- und 0·5 mm starkem Kupferdraht verwendet, so dass der Widerstand des ganzen Elements nur 12 Ω beträgt. Die Lötstellen wurden im Lichtbogen geschweisst. Als Kompensationsapparat kommt unter diesen Verhältnissen nur der von DIESSELHORST[1]) angegebene in Frage, da sein Widerstand im Kompensationskreis nur 14 Ω beträgt.

Das Galvanometer ist ein Instrument nach ZERNICKE, Typ Zc, von der Firma Kipp & Zonen in Delft.

Es gibt in der gegebenen Schaltung bei 6 m Skalenabstand für 10^{-8} Volt einen Ausschlag von 1 mm. Die Schaltung befriedigt daher die gestellten Ansprüche. Ihr spezieller Aufbau ist aus der Fig. 3 ersichtlich.

[1]) DIESSELHORST, Z. Instr. **28**, 1. 1908.

Aus dem Akkumulator A fliesst durch den Regulierwiderstand R über die Klemmen B und Z ein Strom von 10^{-4} Amp. An den Klemmen X liegt die Spannung des Thermoelements. S ist das Galvanometer, NE ein Normalelement. Zur Eliminierung von Störeffekten können Mess- und Thermostrom durch den doppelten Umschalter C_1 und C_2 kommutiert werden. Die Einschaltung von mechanischen Umschaltern in einer derartig empfindlichen Messanordnung birgt Fehlerquellen in sich, da die Entstehung von Thermokräften durch das Umschalten selbst bei noch so sauberer Mechanikerarbeit kaum zu vermeiden sein dürfte. Wo die Inkonstanz der parasitären Thermokräfte unbedingt einen Umschalter erfordert, wäre Quecksilberumschaltern der Vorzug zu geben. In Frage kommen ausser Wippen Kippschalter oder Röhrensysteme mit Dreiwegehähnen. Indessen müssen sämtliche derartigen Apparate in gut gerührten Ölthermostaten untergebracht sein.

Zu b). Über die Sicherheit, mit welcher in einer Leitfähigkeitsanordnung ein genügend geringer Fehler zu erzielen ist, liegen zahlreiche Erfahrungen vor[1]). In dem hier behandelten Falle ist es vorteilhaft, die Zellkonstante den verschiedenen Konzentrationsbereichen anzupassen. Aus diesem Grunde sind in der Neukonstruktion des Gefrierapparats die Leitfähigkeitsgefässe auswechselbar gemacht. Es wird mit hörbaren Frequenzen ($\nu \sim 800$) gearbeitet, die in einem später zu besprechenden Röhrensender erzeugt werden.

In der beschriebenen Versuchsanordnung treten schon bei verhältnismässig verdünnten Lösungen erhebliche Polarisationen auf. Diese bedingen eine Phasenverschiebung, die das Minimum eines nicht monochromatischen Wechselstroms so unscharf macht und überdies von seiner richtigen Lage verschiebt, dass eine genügend genaue Messung nicht mehr möglich ist. Wie bekannt, lässt sich bei genau sinusförmiger Wechselspannung diese Phasenverschiebung dadurch ausgleichen, dass man dem Vergleichswiderstand eine entsprechende Kapazität parallel schaltet[2]).

Die besten käuflichen Sender für monochromatischen Wechselstrom dürften die Stimmgabelsummer von Siemens & Halske sein. Es

---

[1]) Siehe z. B. von den neueren Arbeiten: G. Jones und G. M. Bollinger, J. Am. chem. Soc. **51**, 2407. 1929, dort auch weitere Literatur; ferner: Th. Shedlovsky, J. Am. chem. Soc. **52**, 1793, 1806. 1930. [2]) Siehe z. B. Ulich, Z. physikal. Ch. **115**, 377. 1925. **117**, 156. 1925.

ist aber, wie schon frühere Autoren[1]) gezeigt haben, durchaus möglich, mit einer Röhrenschaltung auch recht hohen Anforderungen zu genügen. Nur muss man in den Spulen Kerne aus Eisen vermeiden, denn dessen Hysteresis bedingt eine erhebliche Krümmung der Charakteristik des Schwingungskreises und damit starke Oberschwingungen. Ganz lassen sich diese in keiner Senderschaltung im Schwingungskreis selbst vermeiden. Um den Gehalt an Oberschwingungen möglichst zu verringern, haben wir die Brücke nicht direkt, sondern durch Vermittlung eines abgestimmten Resonanzkreises angekoppelt. Einzelheiten über die benutzte Schaltung, die Masse der Spulen und Kapazitäten, über die Dämpfungsverhältnisse usw. werden gleichzeitig in der Zeitschrift für Instrumentenkunde veröffentlicht.

Von einer Verstärkung des Sendestroms selbst wurde abgesehen, denn erstens stellt eine zweite Röhre eine neue Quelle von Oberschwingungen dar und zweitens ist wegen der Stromwärme in der Zelle nicht eine hohe, sondern eine möglichst niedrige Betriebsspannung erwünscht. Die nötige Tonstärke im Nullinstrument (Telephon) lässt sich durch Verstärken unmittelbar vor diesem, d. h. hinter der Brücke leicht erreichen. Genauere Angaben über die Wirkungsweise eines Brückenverstärkers und seine Fehlerquellen verdankt man u. a. Jones und Bollinger[2]). Über die Einzelheiten unserer Erfahrungen berichten wir gleichzeitig in der Zeitschrift für Instrumentenkunde. Die Empfindlichkeit unserer Brückenschaltung gestattet die reproduzierbare Messung auf 0·05%; 0·01% lässt sich noch schätzen.

Während der Versuche haben sich an der Apparatur noch folgende Veränderungen als zweckmässig erwiesen:

Sämtliche Innenteile und Durchführungsschliffe wurden statt aus vergoldetem Messing aus Kruppschem V 2 A-Stahl hergestellt. An diesem Material wurde gegen Wasser und verdünnte Lösungen selbst durch die empfindlichen Leitfähigkeitsmessungen keinerlei Korrosion bemerkt, andererseits hat es so gute mechanische Eigenschaften, dass sich die härteste Qualität ohne weiteres für Normalschliffe verwenden lässt. Es dürfte daher gerade für Präzisionsmessungen wegen seiner besseren mechanischen Eigenschaften Platin sogar in vielen Fällen vorzuziehen sein.

---

[1]) Hall und Adams, J. Am. chem. Soc. **41**, 1515. 1919. H. Ulich, loc. cit. Jones und Josephs, J. Am. chem. Soc. **50**, 1049. 1928. [2]) Jones und Bollinger, J. Am. chem. Soc. **51**, 2407. 1929.

Über die Konstruktionseinzelheiten der Innenteile, besonders der wärmeisolierenden Rührerkuppelung und der Montage der Leitfähigkeitsgefässe gibt Fig. 4 Auskunft.

Um die Rührung intensiv genug zu gestalten, müssen wegen der aus wärmetechnischen Gründen sehr geringen verfügbaren Leistung sämtliche Strömungswiderstände so klein wie möglich sein. Daher wurden statt der Platinnetze in den Leitfähigkeitsgefässen auch unten etwa 7 mm weite Löcher angebracht. Ein Eindringen von Eis ist trotzdem nicht beobachtet worden. Um toten Raum nach Möglichkeit zu vermeiden, wurden die DEWAR-Gefässe soweit verkürzt, dass die Leitfähigkeitsgefässe fast deren Boden berühren. Es wird so das Wasser bzw. die Lösung unmittelbar vom Boden der Becher angesaugt und nach Passieren der Elektroden gleichmässig durch die Löcher *L* auf die Oberfläche verteilt. Die Leitfähigkeit wurde bei Stillstand der Rührer gemessen. Sie änderte sich selbst bei 50% Eisgehalt nach 20 Minuten durch erneutes Rühren nicht mehr. Die Leitfähigkeitsmessung gestattet, als praktisch trägheitslos arbeitende Konzentrationskontrolle, eine genaue Prüfung der Trägheit, mit welcher sich die Thermokraft einstellt, sie ermöglicht zufällige Verunreinigungen des Gefässinhalts zu erkennen, insbesondere die Qualität des Schmelzwassers in jedem Augenblick quantitativ festzulegen, und macht die mit ihrer Einrichtung verbundene grössere Kompliziertheit der Anordnung durchaus bezahlt. Ohne sie erscheint uns eine zuverlässige Steigerung der Reproduzierbarkeit von empfindlichen Gefrierpunktsmessungen kaum durchführbar.

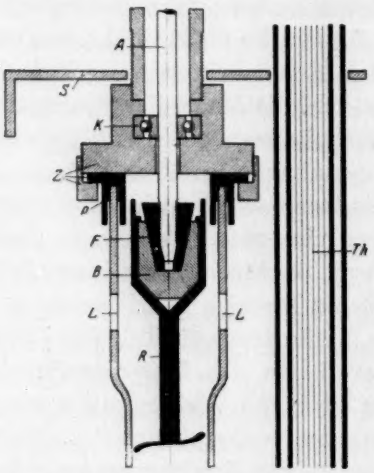

Fig. 4. Innenteile des Apparats. *A* = Rührerachse. *S* = Schutzblech aus V 2 A-Stahl. *K* = Kugellager. *Z* = Halte- und Zentriervorrichtung für das Leitfähigkeitsgefäss. *P* = Piceinverkittung. *F* = Führungskonus aus Stahl. *B* = Bakelit. *L* = Löcher zum Austritt des Wassers. *R* = Rührer. *Th* = Thermoelement im DEWAR-Gefäss.

Die empfindlichste Fehlerquelle der thermoelektrischen Messungen selbst bilden parasitäre Spannungen, besonders Thermokräfte.

Sie lassen sich weitgehend reduzieren durch sorgfältige Verlegung der Messleitungen. Es wurde ausschliesslich reinster Kupferdraht in geerdeter Metallhülle verlegt. Für die festliegenden Leitungen wurde „Anthygron" von Siemens benutzt, dessen Metallhülle ebenfalls geerdet wurde. Dieses Material hat sich besonders in der Galvanometerleitung als homogen und daher arm an parasitären Spannungen und als wirksam geschützt gegen äussere Störfelder erwiesen. Trotzdem erreichen die Störspannungen Beträge bis zu 10^{-6} Volt, so dass Temperaturdifferenzen bis zu 10^{-3} Grad vorgetäuscht werden. Diese hohen Spannungen dürften — da höchstwahrscheinlich Thermospannungen — ihren Sitz vor allem in der Verbindung zwischen Thermoelement und Kompensationsapparat haben[1]). Denn diese Drähte durchlaufen ein Temperaturgefälle von etwa 20°, also eine um 2 bis 3 Zehnerpotenzen grössere Temperaturdifferenz, als die zu messende Temperaturdifferenz beträgt. Eine einzige Stelle in diesen Zuleitungen mit einer Thermokraft von nur 0·05 Mikrovolt pro Grad — das sind 0·2% der Thermokraft einer Kupfer-Konstantanlötstelle — würde genügen, um die beobachteten Störspannungen hervorzurufen. Auf S. 397 sind zur Eliminierung von Störspannungen zwei Umschalter angegeben. Wie schon dort erwähnt, stellt die Herstellung solcher Apparate ausserordentlich hohe Anforderungen an die mechanische Arbeit. Denn selbst bei sehr sorgfältiger Herstellung entstehen durch das Umschalten selbst Spannungen. Ausserdem kann man mit diesen Umschaltern nur diejenigen Störspannungen erfassen, die im Kompensationsapparat selbst und seinen Klemmen liegen, aber nicht die erwähnte Hauptfehlerquelle, die Thermospannungen in den Zuleitungen, weil diese ja schon vor den Umschaltern liegt. Ein anderes Prinzip zur Eliminierung der Störspannungen verdankt man P. White[2]), das von vielen anderen Autoren benutzt worden ist: man schaltet durch einen „Kompensationsschalter" vor und nach der Messung an Stelle des Thermoelements einen Kupferdraht von gleichem Widerstand in den Messkreis und bekommt dann einen Galvanometerausschlag, der den Störspannungen allein entspricht. Da beide Messungen bei gleichen Widerständen des Stromkreises vor sich gehen, kann der mit dem Kompensationsschalter ermittelte Ausschlag den Messungen als Nullpunkt zugrunde gelegt werden. Diese Anordnung ist u. a. auch von

---

[1]) Siehe hierzu die Ausführungen Eucken, Handb. d. Experimentalphysik, Bd. 8, 1. Teil, S. 67 f. [2]) P. White, J. Am. chem. Soc. 36, 1889. 1914.

Abel, Redlich und Lengyel[1]) in einer Gefrierpunktsapparatur in den dort angegebenen Empfindlichkeitsgrenzen von etwa 10^{-4} Grad C mit Erfolg benutzt worden. Jedoch müssen auch gegen dieses Vorgehen die oben angeführten grundsätzlichen Bedenken angeführt werden,

1. dass der Hauptsitz der Störspannungen in den Zuleitungen vom Thermoelement, d. h. von rund 0° C bis in das Gebiet der Zimmertemperatur, nicht erfasst wird und

2. dass Unterbrechungen in den Messleitungen vorgenommen werden müssen.

Wir haben deshalb eine andere Schaltung benutzt, um die gewünschten Messspannungen von den Fehlerspannungen zu isolieren:

Wir legen unmittelbar an die beiden Enddrähte des Thermoelements parallel zu diesem, noch weit unter dem Spiegel des Eisthermostaten, d. h. in dem auf 0·01° konstanten Gebiet von 0° C, einen massiv ausgebildeten Kupferkurzschluss[2]). Die Konstruktion und Schaltung dieses einfachen Apparats mag aus Fig. 5 ersehen werden. An diesen Kurzschluss sind die Enddrähte des Thermoelements angeklemmt, ohne unterbrochen zu werden. Die aus praktischen Gründen etwa notwendigen Unterbrechungen der Lötstellen liegen sämtlich hinter dem Kurzschluss, welcher beliebig, also etwa nur im Augenblick der eigentlichen Messung, geöffnet, sonst dauernd geschlossen werden kann. Da die Temperatur des gut durchgepumpten Eisthermostaten, wie eigens geprüft wurde, auf 0·01° konstant ist, und da zudem keinerlei Metallteile des Apparats aus dem Bad herausragen, ist ein Temperaturfeld in dem Kurzschluss nicht mehr anzunehmen. Da ausserdem alle seine stromführenden Teile aus einem einzigen Stück Elektrolytkupfer hergestellt sind, dürften wilde Spannungen in ihm selbst ausgeschlossen sein, und es kann angenommen werden, dass an seinen Klemmen wirklich die reelle Messspannung liegt. Bei Kurzschluss des Thermoelements zeigt das Galvanometer einen während $^1/_2$ Stunde auf wenige 10^{-8} Volt konstanten Ausschlag von der erwähnten Grösse, welcher der Störspannung allein entspricht.

---

[1]) Abel, Redlich und Lengyel, loc. cit. [2]) Derartige Kurzschlüsse — wegen ihrer massiven Ausführung nicht nur Strom-, sondern auch Wärmekurzschlüsse — gestatten empfindliche Schaltvorgänge ohne Unterbrechung von Messleitungen vorzunehmen, und wurden in geeigneten speziellen Formen auch mit Vorteil für die Elimination von Störungen in den Galvanometerleitungen und für die Erkennung der Thermokräfte im Kompensationsapparat benutzt. Einzelheiten darüber sollen in Kürze in der Zeitschrift für Instrumentenkunde mitgeteilt werden.

Diese Spannung wird nun durch Kompensation gemessen und von der Spannung in Abzug gebracht, die bei geöffnetem Kurzschluss gemessen wird, und welche der Summe aus Störspannung und Messspannung entspricht.

Besondere Sorgfalt erfordert die Herstellung von genügend reinem Eis: Leitfähigkeitswasser von einer Eigenleitfähigkeit $\varkappa \sim 10^{-6}$ wird im Vakuum gefroren. Ein einfaches Gefrieren im Becherglas, wie es ABEL, REDLICH und LENGYEL (loc. cit.) vorgenommen haben, gibt zu recht erheblicher Verunreinigung Anlass. Im Einklang mit eigenen Beobachtungen finden auch diese Autoren eine Zunahme der Leitfähigkeit bis auf das nahezu Zehnfache. Vorhergehendes Auskochen

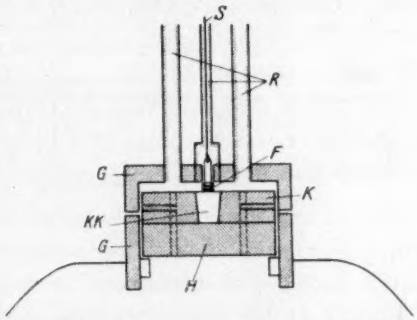

Fig. 5. Kurzschlussschalter des Thermoelements. G = Messinggehäuse mit Gummidichtung. H = Hartgummiplatte mit Durchführungen für die Leitungen. K = Kupferplatte mit denselben Durchführungen. KK = Kupferkonus in K eingeschliffen. F = Druckfeder. S = Schnur zum Hochziehen des Konus, d. h. zur Öffnung des Schalters. R = Rohre zur Herausführung der Leitungsdrähte und der Schnur. Diese Rohre reichen nicht ganz bis an die Oberfläche des Thermostaten und werden durch Gummischläuche fortgesetzt.

des Wassers war bisher noch überflüssig, denn während des Gefrierprozesses allein findet, sofern man im Vakuum arbeitet, eine recht merkliche Selbstreinigung des Wassers statt. Glasgefässe sind für diese Arbeitsweise ungeeignet, weil sie selbst bei günstiger Formgebung und vorsichtigem Gefrieren zu leicht springen. Wir haben deshalb eine 3 Liter fassende Schale aus V 2 A W-Stahl benutzt (diese Qualität eignet sich besonders gut zum Tiefdrücken). Die Schale wurde von der Württembergischen Metallwarenfabrik in Geisslingen angefertigt. Sie wird mit einem locker sitzenden Deckel verschlossen und in eine stabile Bronzeschale versenkt, deren Deckel durch einen Gummiring abgedichtet wird. Das geschlossene Bronzegefäss wird in

einem Thermostaten mit Kältemischung umgeben und bleibt während der 5 bis 6 Stunden des Gefrierens dauernd an der Ölpumpe. Beim Zerkleinern wird das Eis nur mit Geräten aus V 2 A-Stahl oder gutem Porzellan berührt. Das Schmelzwasser dieses Eises zeigt im Mittel nur die halbe Leitfähigkeit als das Ausgangsmaterial. Grundsätzlich lässt sich also diese noch ausbaufähige Methode gut zur letzten Reinigung grösserer Mengen von Leitfähigkeitswasser verwenden.

Man kann mit der gesamten Anordnung eine Messgenauigkeit erreichen, welche für $1-\varphi$ durch folgende Einzel- und Gesamtfehler gekennzeichnet ist:

Tabelle 2.

Fehlergrössen bei verschiedenen Konzentrationen.

ν	$\frac{\partial \Delta t}{\Delta t}$	$\frac{\partial \nu}{\nu}$	$\frac{\partial (1-\varphi)}{1-\varphi}$
0·01	$2{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$	10^{-3}	2%
0·005	$0{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}	3%
0·001	$2{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}	25%

Das Gebiet von $\nu = 0{\cdot}1$ bis 0·005 ist also in vollem Mass hiermit einer befriedigenden experimentellen Aufklärung zugänglich.

Über die Ausdehnung der Messungen zu noch geringeren Konzentrationen sind Versuche in Vorbereitung.

3. Die Eichung der gesamten Anordnung.

Bei der Eichung der Apparatur haben wir besonderen Wert darauf gelegt, unter möglichst ähnlichen Umständen zu arbeiten, wie bei den Messungen selbst.

Bei der Zellkonstante (*a*) der Leitfähigkeitsgefässe interessiert neben ihrem absoluten Wert vor allem die Frage, ob sie einen Gang mit der Konzentration zeigt; bei dem Thermoelement (*b*) interessiert seine Thermokraft bei 0°.

a) Die Konzentrationsunabhängigkeit der Zellkonstante muss auch deswegen experimentell sicher gestellt werden, weil sie ein unabhängiger Beweis dafür ist, dass die Brückenschaltung frei von systematischen Fehlern ist, die besonders in falscher Erdung bedingt sein können. Näheres siehe in der erwähnten Notiz in der Zeitschrift für Instrumentenkunde.

Für Salze, deren Leitfähigkeit unbekannt ist, dient diese Methode zur Festlegung der Leitfähigkeit—Konzentrationskurve bei 0° C.

In das eine der Messgefässe (Gefäss I) kommt bei allen Versuchen reines Eis und Wasser zu je 50%. Das Eis wird auf etwa Kirschkerngrösse zerkleinert. In das andere Gefäss II kommt zunächst reines auf 0° vorgekühltes Wasser. Der ganze Apparat wird in Eis versenkt. Nach rohem Temperaturausgleich — etwa 1 bis 2 Stunden — werden 20 cm^3 einer genau bekannten Salzlösung in das Gefäss II durch eine eingebaute Düse aus V 2 A-Stahl eingespritzt und mit einer kleinen definierten Wassermenge nachgespült. Hierzu braucht der Apparat nicht aus dem Thermostaten herausgezogen zu werden. Nach einigen Minuten Durchrühren ist die Konzentration konstant und die Leitfähigkeit wird gemessen. Eine Temperaturmessung ermöglicht die Korrektur des erhaltenen Wertes auf genau 0°. Dieses Verfahren wird bei verschiedenen Konzentrationen wiederholt und ermöglicht damit eine Prüfung, ob die Zellkonstante wirklich über den in Frage kommenden Konzentrationsbereich als konstant angesehen werden kann. Verglichen mit Leitfähigkeitswerten von *NaCl*, die sich aus den Werten von KOHLRAUSCH und Mitarbeitern mit Hilfe der dort gegebenen Formel für den Temperaturkoeffizienten berechnen lassen, erhalten wir eine befriedigende Konstanz der Zellkonstante (vgl. Tabelle 3, S. 406).

b) Die Thermokraft des Thermoelements kann für die kleinen in Frage kommenden Temperaturdifferenzen von maximal 0·4° als konstant angesehen werden. Zur Eichung werden nicht die üblichen Temperaturfixpunkte benutzt, sondern Gefrierpunktsmessungen an *NaCl*, dessen osmotisches Verhalten bis herunter zur Konzentration $v = 0{\cdot}01$ genau genug bekannt ist [vgl. EBERT und LANGE[1])]. Die folgende Beschreibung der Eichmessung gilt also in vielen Punkten zugleich für die Messungen selbst.

In diesem Versuch wird in beide Gefässe das gleiche Wasser-Eisgemisch im Verhältnis 1:1 gefüllt, der Apparat wird evakuiert und über Nacht bis zum genauen Temperaturausgleich in den Thermostaten versenkt. Im Thermostaten wird in den letzten Stunden das Eis erneuert und dann das Schmelzwasser dauernd mit einer kleinen Zentrifugalpumpe, die sich im Eis selbst befindet, durchgepumpt. Sodann wird in das Gefäss I eine kleine Menge vorgekühlter Salzlösung eingespritzt. Nach etwa 45 Minuten Rühren hat sich unter wechselseitiger Kontrolle von Thermokraft und Leitfähigkeit Gleichgewicht eingestellt, Temperatur und Leitfähigkeit werden dann genau gemessen

[1]) EBERT und LANGE, loc. cit.

und die Messung wird nach $^1/_4$ Stunde wiederholt. Bei den konzentrierteren Lösungen machte sich innerhalb $^1/_4$ Stunde ein Temperaturgang bemerkbar, der daher rührt, dass das Messgefäss schon merklich kälter als der Thermostat ist (wegen der Depression). Jedoch ist der Gang so klein, dass er die Messung nicht stört und durch Extrapolation berücksichtigt werden kann. Übrigens gehen Temperatur- und Leitfähigkeitsänderung parallel, d. h. es schmilzt durch die Wärmezufuhr aus dem wärmeren Thermostaten Eis und die Lösung verdünnt sich; aber der Vorgang schreitet so langsam vorwärts, dass die Einstellung des neuen Gleichgewichts innerhalb der Messfehler nicht nachhinkt.

Die Ergebnisse einiger Eichungen, bei denen die Störungen durch parasitäre Thermokräfte noch verhältnismässig erheblich waren, sind aus den Tabellen 3 und 4 zu entnehmen. Die Zellkonstante des benutzten Leitfähigkeitsgefässes ergibt sich als auf 0·1 % unabhängig von der Salzkonzentration. Das Thermoelement hat hiernach eine

Tabelle 3. Prüfung der Zellkonstanten.

	Best. 1	Best. 2	Best. 3
ν	0·02964	0·05750	0·0838[1]
Λ[2]	61·0	58·8	57·6
$\varkappa \cdot 10^6$	1810	3380	4825
W (gemessen)	51·36	27·50	19·37
$c = \varkappa \cdot W$	0·0930	0·0931	0·0934[1]

Tabelle 4. Eichmessungen an *NaCl* (Gefrierpunktsmessungen).

	Best. 1	Best. 2	Best. 3	Best. 4
$\varkappa$	349·4	1410	2742	3974
Λ[2]	64·23	61·43	59·55	58·35
ν	0·005445	0·02292	0·04600	0·0680
$1 - \varphi$[3]	0·024	0·042	0·053	0·060
$E = \frac{\Delta t}{\nu}$	3·631	3·564	3·523	3·497
Δt (ber.)	0·01974	0·0817	0·1620	0·2380
Volt $\cdot 10^4$	0·195	0·812	1·629	2·398
Eichkonstante γ $= \frac{\Delta t}{\text{Volt} \cdot 10^4}$	(0·101)[4]	0·1005	0·0995	0·0994

[1]) Dieser Wert ist aus experimentellen Gründen etwas unsicherer als die beiden anderen. [2]) Interpoliert nach den Messungen von Kohlrausch (siehe S. 405). [3]) Interpoliert nach den ausgeglichenen Werten von Noyes und Falk und den Messungen von Ebert und Lange (siehe S. 405). [4]) Dieser Wert ist wegen der kleinen Gesamtdepression nicht genauer angegeben.

Thermokraft von zufällig genau $1{\cdot}000 \cdot 10^{-3}$ Volt pro Grad, die auf 0·5% sicher ist. Die Sicherheit dieser Zahl wird sich durch weitere systematisch variierte Messungen mit dem erwähnten Wärmekurzschluss noch erheblich steigern lassen, insbesondere wird zu prüfen sein, ob der geringe Gang zu niedrigeren Werten reell ist.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine Apparatur für Gefrierpunktserniedrigungen an verdünnten Salzlösungen ($0{\cdot}1 > \nu > 0{\cdot}001$) beschrieben.

2. Die Anordnung arbeitet nach der Gleichgewichtsmethode, d. h. die Lösung wird von vornherein mit etwa 50% Eis vermischt und nach Einstellung des Gleichgewichts analysiert. Die Temperatur wird thermoelektrisch gemessen mit Hilfe eines Thermoelements von 30 Lötstellen Kupfer-Konstantan, und zwar durch Kompensation der Thermokraft auf 10^{-8} Volt genau (10^{-5} Grad C). Zur Lokalisierung und zur Messung von kleinen Störspannungen dient ein dem Thermoelement im Gebiet genau konstanter Temperatur parallel liegender Kurzschluss. Die Konzentrationsbestimmung geschieht durch Leitfähigkeitsmessung mit Hilfe einer auf 0·05% sicher arbeitenden Brücke, die aus einem Röhrensender mit weitgehend rein sinusförmigem Wechselstrom gespeist wird.

3. Der Gefrierapparat selbst ist während der Messung in Eis versenkt und evakuiert. Die Mischung aus Eis und Lösung wird regelbar durch wärmeisolierte Flügelrührer aus nichtrostendem Stahl gerührt, wobei die Flügel von kleinen Drehstrom-Kurzschlussläufer-Motoren bewegt werden, die innerhalb des ausgepumpten Raumes angebracht und direkt mit der Rührerwelle gekuppelt sind, so dass keine rotierenden Teile abgedichtet werden müssen.

4. Der Eichung der gesamten Anordnung wurden nicht Temperaturfixpunkte zugrunde gelegt, sondern das bekannte osmotische Verhalten von *NaCl*. Beispiele für Eichmessungen werden mitgeteilt.

Über Messungen mit der Anordnung wird demnächst berichtet.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für Unterstützung durch die Gewährung eines Forschungsstipendiums und für die Beschaffung der Apparate zu grösstem Dank verpflichtet.

Würzburg, Chem. Institut d. Universität, Physikal.-chem. Abt.
29. Juni 1930.

Zur Kenntnis des Zinkäthyls.

Von

Fr. Hein und H. Schramm.

(Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.)

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 10. 7. 30.)

Es wurden gemessen die Viscosität, die Dielektrizitätskonstante (SÄNGEWALD), der Dampfdruck über ein grösseres Temperaturbereich und die Molekulargrösse des Zinkäthyls in Benzol. Nachgeprüft wurde das spezifische Gewicht.

Im Verlauf unserer Untersuchungen über die Alkalialkyle benötigten wir in ausgedehntem Mass das Zinkäthyl als Lösungsmittel. Zur Beurteilung der sich dabei ergebenden Verhältnisse war es wünschenswert, unsere Kenntnisse über das Zinkäthyl selbst nach verschiedenen Richtungen zu erweitern bzw. zu ergänzen.

Zunächst wurde das spez. Gewicht erneut bestimmt, wobei ein Zinkäthyl zur Verwendung gelangte, das nach einem besonderen Verfahren gereinigt und völlig frei von Jodäthyl und Kohlenwasserstoffen war. Dabei wurde gefunden $d = 1{\cdot}207 \pm 0{\cdot}001$, welcher Wert sich merklich von den bisherigen Angaben unterscheidet.

Gleichzeitig durchgeführte Viscositätsmessungen konnten mit Hilfe des obigen Dichtewertes zur Berechnung der Viscosität verwandt werden. Es ergab sich $\eta_{/20°} = 0{\cdot}008575$. Bezogen auf die Viscosität von Wasser der gleichen Temperatur als Einheit ergibt sich der Wert 0·8309. Im übrigen erwies sich die Zähigkeit als sehr wenig temperaturvariabel.

Weiterhin war für uns von Wichtigkeit die Kenntnis der Dielektrizitätskonstanten (DK). Wir verdanken die Messung Herrn Dr. SÄNGEWALD im Physikalischen Institut der Universität Leipzig, der die Untersuchung des von uns bereiteten Präparats bereitwilligst an seiner Apparatur durchführte. Das Zinkäthyl hat danach die DK $\varepsilon = 2{\cdot}55$, gehört also zu den Medien vom Typ des Benzols ($\varepsilon = 2{\cdot}27$). Dieser Befund war für uns auch insofern bedeutsam, als wir schon seinerzeit aus dem Verhalten der Alkalialkyl- und Tetraalkylammoniumjodidlösungen in Zinkäthyl erschlossen hatten, dass das Zinkäthyl als eine Flüssigkeit von ausgesprochen isolierender und kaum merklich dissoziierender Wirkung nur eine kleine DK haben könnte. Wir

schätzten seinerzeit den Wert auf etwa 4, hatten damit also die Grössenordnung getroffen.

In Zusammenhang hiermit interessierte uns ferner die Abhängigkeit der Dampfdrucke des Zinkäthyls von der Temperatur. Die Tabelle 1 enthält die gemessenen Werte. Die zugehörige Kurve zeigt

Tabelle 1.

T^0	$\frac{1}{T}$	p in mm Hg	lg p	T^0	$\frac{1}{T}$	p in mm Hg	lg p
299·0	0·00335	23·0	1·36173	328·0	0·00305	85·5	1·93197
300·0	0·00334	23·8	1·37658	329·0	0·00304	89·2	1·95036
301·0	0·00332	24·8	1·39445	331·0	0·00303	95·0	1·97772
302·0	0·00331	26·3	1·41996	332·0	0·00302	98·9	1·99520
303·0	0·00330	27·2	1·43457	333·0	0·00301	101·4	2·00604
305·0	0·00328	29·9	1·47567	335·0	0·00299	110·6	2·04376
306·0	0·00327	31·4	1·49693	336·0	0·00298	115·1	2·06108
307·0	0·00326	32·5	1·51188	337·0	0·00297	119·5	2·07737
308·0	0·00325	33·8	1·52892	338·0	0·00296	124·2	2·09412
309·0	0·00324	35·2	1·54654	339·0	0·00295	129·6	2·11261
310·0	0·00323	37·0	1·56820	340·0	0·00294	134·6	2·12905
311·0	0·00322	39·0	1·59106	341·0	0·00293	139·3	2.14395
312·0	0·00321	40·9	1·61172	342·0	0·00293	144·4	2·15957
313·0	0·00320	42·6	1·62941	343·0	0·00292	151·4	2·18013
315·0	0·00318	46·7	1·66932	344·0	0·00291	156·0	2·19312
316·0	0·00317	48·8	1·68842	345·0	0·00290	163·4	2·21325
317·0	0·00316	51·1	1·70842	346·0	0·00289	170·1	2·23070
318·0	0·00315	53·6	1·72916	348·0	0·00287	182·4	2·26102
319·0	0·00314	56·5	1·75205	350·0	0·00286	197·0	2·29447
320·0	0·00313	60·1	1·77887	352·0	0·00284	213·2	2·32879
321·0	0·00312	62·4	1·79518	354·0	0·00283	227·9	2·35774
322·0	0·00311	64·7	1·81090	355·0	0·00282	237·3	2·37530
323·0	0·00310	68·1	1·83315	356·0	0·00281	246·4	2·39164
325·0	0·00308	74·5	1·87216	357·0	0·00280	254·0	2·40483
326·0	0·00307	77·9	1·89154	358·0	0·00279	264·8	2·42292
327·0	0·00306	81·9	1·91328				

den normalen Verlauf, was auch darin zum Ausdruck kommt, dass bei Auftragung der Logarithmen der Druckwerte gegen die reziproken zugehörigen Temperaturen eine fast geradlinige Kurve erhalten wurde (vgl. Fig. 1). Dieser Umstand ermöglichte es, die Verdampfungswärme des Zinkäthyls, die hiernach in dem untersuchten Temperaturbereich weitgehend konstant sein musste, gemäss der Beziehung

$$\log^{10} p = \text{const} - \frac{1}{T} \cdot \frac{\lambda}{4{\cdot}571}$$

zu berechnen. Es ergab sich $\lambda = 8820$ cal.

Wie schon aus dem Verlauf der Dampfdruckkurve zu entnehmen ist, verhält sich das Zinkäthyl wie eine normale Flüssigkeit, die nicht

ausgesprochene Assoziationserscheinungen aufweist. Dies wurde auch dadurch bestätigt, dass der Quotient aus der oben berechneten Verdampfungswärme und der absoluten Siedetemperatur (391°)

$$\frac{\lambda}{T} = \frac{8820}{391} = 22{\cdot}6$$

ist, also praktisch mit der TROUTONschen Konstante (20 bis 22) für nichtassoziierte Flüssigkeiten übereinstimmt. Die geringe Abweichung wird unseres Erachtens dadurch bedingt, dass wir in den TROUTONschen Quotienten nicht die zum Siedepunkt gehörige Verdampfungswärme eingesetzt haben, sondern eine für wesentlich niedrigere Temperaturen berechnete.

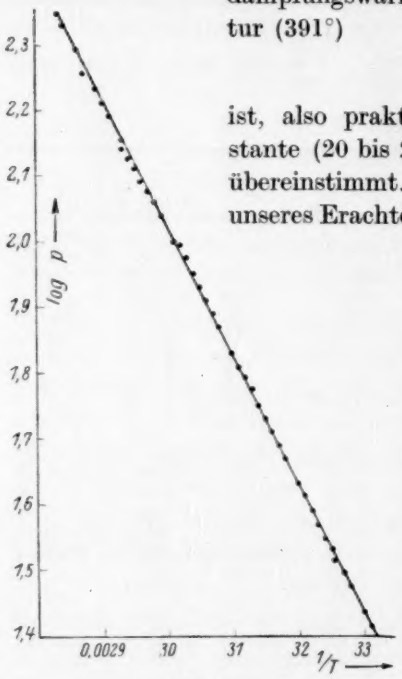

Fig. 1.

Dass das Zinkäthyl so wenig Neigung zu Assoziationen besitzt, konnte auch aus seinem osmotischen Verhalten in Benzol gefolgert werden.

Die Messungen, die nach der Gefrierpunktsmethode durchgeführt wurden und in der Tabelle 2 verzeichnet sind, lassen erkennen, dass das Zinkäthyl in Benzol auch über ein grössers Konzentrationsbereich nur monomolekular gelöst ist und somit in dieser Hinsicht ebenfalls keine Komplikationen aufweist. M ber. 123·5.

Tabelle 2[1]).

s in Gramm	Δ	M	c	L
0·2735	0·431	123	0·074 norm.	30 cm³ Benzol
0·5452	0·808	131	0·15 „	
0·9106	0·348	131	0·25 „	

[1]) In dieser Tabelle ist unter den Abkürzungen verstanden: s = Menge der zu untersuchenden Substanz, Δ = dadurch hervorgerufene Gefrierpunktsdepression, M = Molekulargewicht, L = Menge des Lösungsmittels und c = Konzentration (Normalität = Mol im Liter).

Versuchsteil.

Das zu den Versuchen notwendige Zinkäthyl wurde zunächst von der Firma C. A. F. Kahlbaum bezogen, dann aber in grösseren Mengen in bekannter Weise aus Äthyljodid und Zink dargestellt.

Da das Zinkäthyl von der Präparation her noch geringe Mengen von Jodäthyl enthielt, wurde es bei 40° solange mit krustenfreiem Natrium behandelt, bis sich die weissen Flocken von Natriumjodid abgesetzt hatten, und von dem eingebrachten Alkalimetall etwas NaC_2H_5-$Zn(C_2H_5)_2$-Solvat abgetropft war, mit dem die Flüssigkeit des öfteren umgeschüttelt wurde. Hierauf wurde sie in einen Destillierkolben hineinfiltriert und im Stickstoffstrom destilliert (Kp. 118°)[1]. Das so gewonnene Präparat enthielt nun nur noch Spuren gasförmiger Kohlenwasserstoffe gelöst, die von Zersetzungen während der einzelnen Operationen herrührten, jedoch bei den Reaktionen im allgemeinen nicht störend wirkten. Für die besonders empfindlichen Messungen der DK und des Dampfdruckes wurden sie jedoch beseitigt, indem das SCHLENK-Gefäss, in welchem sich das zum Erstarren gebrachte Zinkdiäthyl befand, zunächst an der Hochvakuumpumpe evakuiert, dann abgeschlossen, das Zinkdiäthyl verflüssigt und wieder erstarrt und darauf das Gefäss abermals evakuiert wurde. Nachdem dieser Prozess viermal wiederholt worden war, zeigte das an das Gefäss angeschmolzene Manometer für das verfestigte Zinkäthyl keinen Druck mehr an, das Präparat durfte daher als genügend rein angesprochen werden.

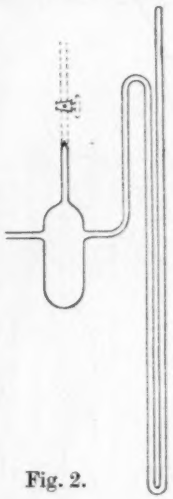

Fig. 2.

Zur Messung des Dampfdruckes diente der in Fig. 2 abgebildete Apparat. Ein kleines, etwa 15 cm^3 fassendes SCHLENK-Gefäss war mit einem Quecksilbermanometer von 35 cm Länge verbunden, welches mit einer Spiegelglasskala versehen war. Durch einen seitlichen Ansatz wurde das Gefäss mit einigen Kubikzentimeter Zinkdiäthyl beschickt, darauf dieser abgeschmolzen und nun die bereits beschriebene Entgasung vorgenommen. Nach Beendigung dieses Prozesses wurde, während das stark gekühlte Gefäss an der Hochvakuumpumpe evakuiert wurde, der mit dem Hahn versehene Ansatz ebenfalls ab-

[1]) Bezüglich der Einzelheiten und Apparaturen vgl. die Dissertation von H. SCHRAMM, Leipzig 1930; fernerhin FR. HEIN und Mitarbeiter, Z. anorg. Ch. **141**, 161. 1924 und **158**, 153. 1926.

geschmolzen und nun das Ganze in einem grossen Paraffinbad, in das auch das Manometer vollständig eintauchte, unter genauer Beobachtung der Temperatur und des Druckes und bei lebhafter Bewegung des Paraffinöls mit einem elektrischen Rührwerk erwärmt. Bei den Druckwerten musste eine Korrektur angebracht werden, die sich infolge der Ausdehnung des Quecksilbers notwendig machte.

Molekulargewichtsbestimmungen.

Zur Ausführung der Molekulargewichtsbestimmungen nach der Methode der Gefrierpunktserniedrigung diente der von BECKMANN konstruierte Apparat, der jedoch wegen des besonderen Verhaltens der zu messenden Substanzen einiger Abänderungen bedurfte. Wie aus Fig. 3 zu ersehen ist, befanden sich an einem weiten Rohr zwei Ansätze, von denen der eine zum Einwurf der Substanz bestimmt war und der andere zwecks Verdrängung der Luft mit der Stickstoffleitung verbunden wurde. Der das Hauptrohr verschliessende Gummistopfen besass zwei Bohrungen. Die eine nahm das BECKMANN-Thermometer auf, durch die andere wurde vermittels einer Glasführung ein am unteren Ende verbreitertes und verschlossenes Kapillarrohr eingeführt, welches einerseits zur Zertrümmerung der Substanzkügelchen diente, andererseits dem Stickstoff durch eine in mittlerer Höhe befindliche Öffnung Auslass bot. Die Bewegung der Lösung erfolgte in bekannter Weise mittels elektromagnetischer Rührung.

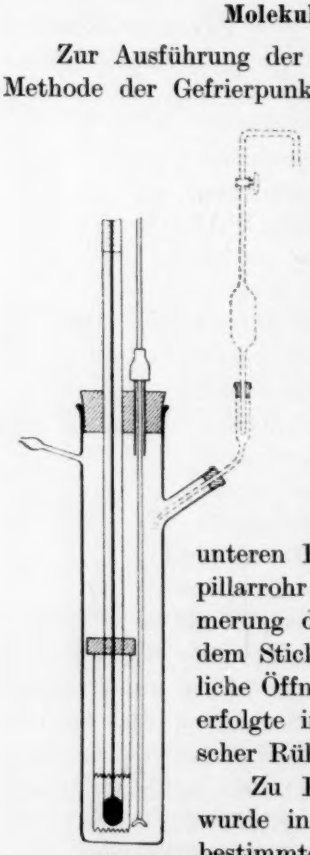

Fig. 3.

Zu Beginn einer Molekulargewichtsbestimmung wurde in den vollkommen trockenen Apparat eine bestimmte Menge Benzol mit der Pipette eingetragen und, nachdem dieses durch Eiskühlung zum Erstarren gebracht worden war, 2 bis 3 Stunden lang Stickstoff hindurchgeleitet.

Es hatte sich bei den Vorversuchen gezeigt, dass, wenn während der Verdrängung der Luft aus der Apparatur das Benzol sich in flüssigem Zustand befand, die Verluste an Lösungsmittel so gross waren, dass sie eine empfindliche Veränderung der Resultate herbei-

führten. Hingegen wurde durch die Anwendung der Eiskühlung die Verflüchtigung soweit hintangestellt, dass sie auf die Ergebnisse der Bestimmungen ohne wesentlichen Einfluss blieb[1]).

Die Messsubstanz wurde in Wägekügelchen zugegeben, die mit Hilfe des beweglichen Kapillarrohrs zertrümmert wurden[2]).

Messung der Dielektrizitätskonstante.

Das Dielektrikum wurde mit einer sogenannten Kapazitätsbrücke gemessen. Das Schaltungsschema dieses von der Gesellschaft für drahtlose Telegraphie konstruierten Geräts, dessen Prinzip auf der Messung von Kapazitäten mit der WHEATSTONEschen Brückenmethode beruht, ist in der Fig. 4 wiedergegeben. C_3 und C_4 sind zwei bekannte unveränderliche, C_n eine ebenfalls bekannte, aber variable, und C_x

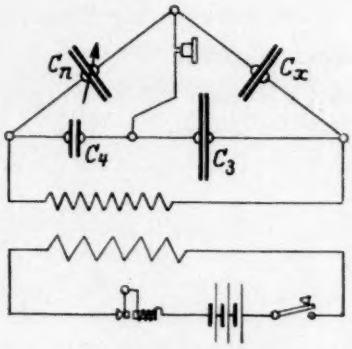

Fig. 4.

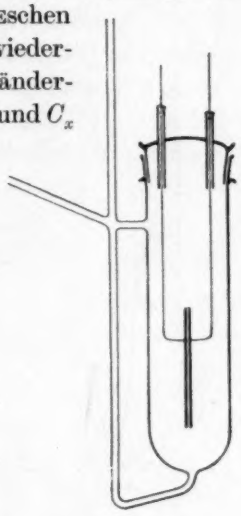

Fig. 5.

die zu messende Kapazität. Die Gestalt des Kondensatorgefässes von C_x zeigt die Fig. 5. Ein Rohr von 17 cm Länge und 3·2 cm Durchmesser, welches mit einem zweiten englumigen Rohr zum Ein- und Ausfüllen der Substanz und einem seitlichen Ansatz zum Einleiten von Stickstoff versehen worden war, wurde mit einer Schliffkappe verschlossen,

[1]) Zur Bestimmung des Grades der Verflüchtigung wurde durch ein mit Eis gekühltes SCHLENK-Gefäss, in welchem sich 26·36 g Benzol (30 cm³) befanden, 3 Stunden lang in mässigem Tempo Stickstoff hindurchgeleitet. Nach dieser Zeit wurde der Gasstrom abgedreht, die Kühlung entfernt und das Gefäss, nachdem es Zimmertemperatur angenommen hatte, wieder gewogen; Gewichtsabnahme: 0·3950 g = 1·5% der angewandten Menge Benzol. [2]) Vgl. die Dissertation von H. SCHRAMM, Leipzig 1930.

durch welche zwei Glasröhren hindurchgeführt waren. In diese waren, zuvor durch Anlegen der Führungsrohre unbeweglich angeordnet, mit Piceïn zwei starke Kupferdrähte eingedichtet, die an ihrem unteren Ende je eine kupferne Kondensatorplatte der Grösse 2×8 cm trugen. Diese Platten hatten einen gegenseitigen Abstand von 1 mm. Auch die Schliffkappe wurde mit Piceïn abgedichtet, um zu verhindern, dass die Platten die einmal eingenommene Lage zum Gefäss veränderten. Bevor die Messungen an den eigentlichen Präparaten vorgenommen werden konnten, musste die Kapazität des Gefässes bestimmt werden. Hierzu dienten Substanzen, deren Dielektrikum bekannt und annähernd von der gleichen Grösse war wie das des zu messenden Präparats, Benzol ($\varepsilon = 2{\cdot}282$), Cyclohexan ($\varepsilon = 2{\cdot}2$), Schwefelkohlenstoff ($\varepsilon = 2{\cdot}6$). Nachdem dies geschehen war, wurde das Gefäss einige Stunden lang mit Stickstoff gefüllt, dann mit der zu messenden Substanz beschickt und darauf die beiden Rohre abgeschmolzen.

Messung des spez. Gewichts.

Die Bestimmung des spez. Gewichts beruhte auf der Vergleichung einer gewogenen Menge der zu messenden Verbindung mit einer das gleiche Volumen einnehmenden Substanz von bekannter Dichte, im vorliegenden Falle Wasser[1]).

1. Bei 20° waren 2·1844 g $Zn(C_2H_5)_2$ raumgleich mit 1·8088 g H_2O der gleichen Temperatur, mithin $d = 1{\cdot}2055$.

2. Bei ebenfalls 20° nahmen 1·4828 g $Zn(C_2H_5)_2$ und 1·2230 g H_2O das gleiche Volumen ein, daher $d = 1{\cdot}2075$.

Als Mittelwert aus beiden Messungen resultiert $d_{20} = 1{\cdot}207$.

Die Viscosität der Lösungen

wurde in einem besonders konstruierten Viscosimeter bestimmt[2]). Wie bei allen anderen Messungen musste es wegen des knappen Materials möglich sein, einerseits mit 2 bis 3 cm^3 Substanz auszukommen und

---

[1]) Methode vgl. Fr. Hein und Segitz, Z. anorg. Ch. **141**, 161. 1924. Wie gesagt unterscheidet sich der gemessene Wert merklich von den bisherigen Daten. Dies dürfte abgesehen von der besseren Konstruktion des Messgefässes (siehe Dissertation von H. Pauling, Leipzig 1930) auch dadurch bedingt sein, dass im vorliegenden Fall das Zinkäthyl durch Entgasung (siehe Dampfdruckmessung) noch besonders nachgereinigt war. [2]) Es wurde der von Herrn H. Pauling angegebene und erprobte Apparat verwandt. Vgl. auch Dissertation von H. Pauling, Leipzig 1930.

andererseits musste die Bestimmung unter völligem Luftabschluss erfolgen. Die sonst gebräuchlichen Instrumente schieden wegen ihres grossen Fassungsvermögens daher von vornherein aus. Nach verschiedenen Versuchen erwies sich die im folgenden beschriebene Form (Fig. 6), die in Anlehnung an ein von ARCHIBALD, MACINTOSH und STEELE beschriebenes Viscosimeter konstruiert wurde, als die brauchbarste[1]).

Ein Glasrohr von 6 mm lichter Weite war bei *B* kugelig aufgeblasen, während ein engeres Rohr die U-förmig gehaltene Verbindung mit einer 120 mm langen 0·5 mm weiten Kapillare (*C*) herstellte. Diese mündete in eine zweite Kugel (*D*) von etwa 1·5 cm³ Fassungsvermögen, die ihrerseits durch ein Glasrohr, welches eine Einschnürung (*E*) trug, mit einem Dreiwegehahn (*F*) verbunden war. Der Glashahn vermittelte die Verbindung (*G*) zwischen den beiden Schenkeln (*A* und *H*) des Viscosimeters.

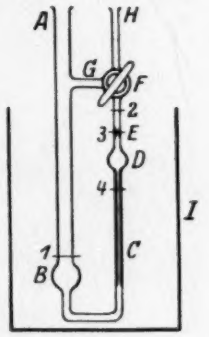

Fig. 6.

Die Viscositätsmessung erfolgte nun in der Weise, dass das Instrument mit dem freien Ende (*H*) an die kombinierte Stickstoffsaugleitung angeschlossen wurde, während durch den anderen offenen Schenkel (*A*) ein stets gleiches Volumen Lösung (bis zur Marke 1) eingefüllt wurde. Nach der Füllung wurde bei *A* abgeschlossen und durch den Dreiwegehahn (*F*) die Verbindung zwischen den beiden Schenkeln (*G*) unterbrochen. Nun konnte (von *H* aus) die Füllung vorsichtig (bis zur Marke 2) hochgesaugt werden. Durch eine Drehung im Uhrzeigersinn verband dann der Dreiwegehahn die beiden Schenkel (*A* und *H*) und die Lösung begann abzufliessen. Es wurde mit der Stoppuhr die Zeit gemessen, die der obere Meniscus der Füllung brauchte, um die beiden Marken 3 und 4 zu passieren.

Auf seine Brauchbarkeit wurde das Instrument mit sorgfältig gereinigtem und frisch im Vakuum destilliertem Anilin bei 20° geprüft.

Die Werte der Viscosität wurden nach der Formel:

$$\eta = \frac{s \cdot t}{s_0 \cdot t_0} \cdot \eta_0$$

berechnet. Als Vergleichsflüssigkeit wurde Wasser von 20° gewählt, demgemäss in Übereinstimmung mit LANDOLT-BÖRNSTEIN für

[1]) Z. physikal. Ch. **55**, 149. 1906.

$$s_0\ (H_2O \text{ von } 20°) = 0{\cdot}9982$$
$$\eta_0\ (H_2O \text{ von } 20°) = 0{\cdot}01032$$

gesetzt.

Zum Schluss seien noch kurz die Resultate der Kontrollmessungen mitgeteilt.

Anilin. Versuchstemperatur 20°.

a) Durchlaufzeit für Anilin: $14{\cdot}0 \pm 0{\cdot}2$ sec,

b) „ „ Wasser: $3{\cdot}4 \pm 0{\cdot}1$ „ .

Viscositätswert für Anilin berechnet unter Verwendung des Literaturwertes für die Dichte ($d = 1{\cdot}022$): $\eta_{20} = 0{\cdot}0435$.

In der Literatur angegeben: $\eta_{20} = 0{\cdot}04467$ (Differenz 2·59%).

Viscositätswert für Anilin berechnet unter Verwendung des selbst bestimmten Dichtewertes: $\eta_{20} = 0{\cdot}0443$. Differenz gegenüber dem Literaturwert 0·9%.